பௌதிக வேதியியல்

(சிறப்புப் பாடம்)

பட்டப்படிப்பிற்குரியது

(திருத்தப்பட்ட பாடத்திட்டத்தின்கீழ்
வெளியிடப்படுகிறது)

ஆசிரியர் :

திரு. உ. இரா. சூரியநாராயணன், எம்.ஏ.,
கல்லூரிக் கல்வி துணை இயக்குநர்,
சென்னை.



தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்
சென்னை

பௌதிக வேதியியல்

(சிறப்புப்பாடம்)

உ. இரா. சூரியநாராயணன்



தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண்—292

பெளதிக வேதியியல்

(சிறப்புப்பாடம்)

(பட்டப்படிப்பிற்குரியது)

(திருத்தப்பட்ட பாடத்திட்டத்தின்படி வெளியிடப்படுகின்றது)

ஆசிரியர்
உ. இரா. சூரியநாராயணன், எம். ஏ.,
முதல்வர்,
பெரியார் ஈ. வெ. ரா. கல்லூரி,
திருச்சிராப்பள்ளி.



தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—1972
Second Edition—May, 1978
Number of Copies—2000

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 292

PHYSICAL CHEMISTRY (MAJOR)

O. R. SURIYANARAYANAN

Price Rs. 7-10

Published by the Tamilnadu Textbook Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.

This book has been printed on concessional paper made available by the Government of India.

Printed by
GANESA PRINTING WORKS,
55, Muthumari Chetty Street,
Madras-600 001

அணிந்துரை

(திரு. செ. அரங்கநாயகம், தமிழகக் கல்வி அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பதினெட்டாண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பட்டப் படிப்பு வகுப்புவரை மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்று வருகின்றனர். நாடு முழுவதும் பரந்துள்ள மாணவர்களின் ஆர்வம், 'தமிழிலேயே கற்பிப்போம்' என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித்தர முன்வந்துள்ள நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மன நிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது.

வரலாற்றியல், அரசியல், உளவியல், பொருளியல், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், மெய்ப்பொருளியல், கணிதவியல், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல், சட்டவியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளில் மூலநூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்று இரு வகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் நூல்களை வெளியிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான **பௌதிக வேதியியல் (சிறப்புப் பாடம்)** என்னும் இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் சார்பில் வெளியான 292ஆவது வெளியீடாகும். தமிழ் மக்களின் பேராதரவினாலும் தமிழைப் பயிற்சிமொழியாகக் கொண்டவர்களின் நல்லூக்கத்தினாலும் இதன் முந்தைய பதிப்புப் படிகள் அனைத்தும் விற்பனையாகிவிட்டன. ஆதலின், இப்பொழுது இந் நூல் மீண்டும் வெளிவருகிறது. இந்நூல் மைய அரசு, கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் 'மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்ட'த்தின் கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

தமிழில் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெற வேண்டும் என்பதே நம் குறிக்கோளாகும். கல்லூரிகளிலும் பல்கலைக்கழகங்களிலும் கலையியற் பாடங்களையும், அறிவியற் பாடங்களையும், தொழில்நுட்ப அறிவுப் பாடங்களையும் பயிலுகின்ற மாணவர்கள் அவற்றைத் தமிழில் பயில வேண்டும் என்பதை வலியுறுத்தி வருவதற்குக் காரணம், தமிழறிவு வளர வேண்டும் என்பதைவிட, தமிழ் மக்களின் அறிவு ஆற்றல் எளிதாக, விரைவாக வளரவேண்டும் என்பது தான். 'எதிலும் தமிழ்; எங்கும் தமிழ்' என்னும் குறிக்கோளை நிறைவேற்ற வேண்டிய கடப்பாடு தமிழக ஆசிரியப் பெருமக்களையும் மாணவர்களையும் சார்ந்ததாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம்கலந்த நன்றி உரித்தாகுக!

செ. அரங்கநாயகம்

பொருளடக்கம்

பக்கம்

1. அணுவின் அமைப்பு

(Atomic Structure)

டால்டன் அணுக்கொள்கையை வகுத்தாராயினும் பலவிதத் தனிமங்களின் அணுக்களுக்கிடையே அடிப்படை ஒற்றுமை உளதா என்பதை ஆராயத் தவறிவிட்டார். இது 1815-ல் **பிரௌட்** (Prout) என்பவரால் முயற்சி செய்யப்பட்டது. அவருடைய கற்பிதக் கொள்கையின்படி எல்லாத் தனிம அணுக்களும் ஹைட்ரஜன் அணுக்களால் ஆனவை. தனிம அணுக்களின் எடைகள் பெரும்பாலும் பின்னத்திலிருப்பதால் இக் கொள்கை கைவிடப்பட்டது. ஐசோடோப்புகள் (Isotopes) கண்டுபிடிக்கப் பட்டுத் தனிம அணு எடைகள் பின்னமாக இருப்பதற்கான காரணங்கள் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட பிறகே பிரௌட் விதியின் முக்கியத்துவம் உணரப்படலாயிற்று.

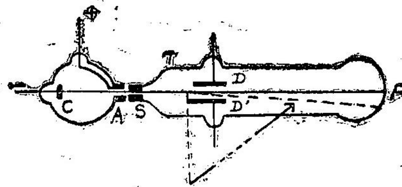
ருஷ்யாவில் **மெண்டலீஃப்** (Mendeleef, 1869), ஜெர்மனியில் **லோதர் மேயர்** (1870) என்னும் இரு விஞ்ஞானிகளும் தனிமங்களின் பௌதிக இரசாயன குணங்கள் அணு எடைகளின் ஆவர்த்தன அமைப்பின் வழியது என்று கண்டுபிடித்தனர். பிறகு இதற்கான காரணங்களை ஆராயும்பொழுது அணு எடையை (Atomic weight)விட, அணு எண்ணே (Atomic number) தனிம குணங்களை நிர்ணயிக்க வல்லது என்பதை உணர்ந்தனர்.

எலெக்ட்ரான் (Electron)

குருக்ஸ் (Crookes, 1879) என்பவர் மிகக்குறைந்த அழுத்தமுள்ள (0·001 மி.மீ. Hg.) வாயுவை இறுக்கி மூடப்பட்ட கண்ணாடிக் குழாயில் எடுத்துக்கொண்டு அதன் வழியாக மின் இறக்கம் (Electric discharge) செய்தால் எதிர்மின் வாயிலிருந்து (Cathode) கதிர்கள் வருவதைக் கண்டார். எதிர்மின் வாயிலிருந்து தோன்றுவதால் இதற்கு எதிர்மின் கதிர்கள் (Cathode rays) எனப் பெயரிடப்பட்டது. இவை எதிர்மின் வாயிலுக்குச் செங்குத்தாக நேராகச் செல்கின்றன. இக் கதிர்கள் எதிர்ப்பட்ட பொருளின்மீது விழும்போது பொருளின் வெப்பநிலை உயருகிறது.

மெல்லிய உலோகத் தகடுகள் வழியே ஊடுருவிச் செல்கின்றன. சோதனை செய்யும் கண்ணாடிக்குழாயின் சுவரில் படும்போது உறிஞ்சுஒளி வீசல் (Fluorescence) உண்டாகிறது. இக் கதிர்களின் வழியில் சிறிய தடுப்பு (Screen) ஒன்றை வைத்தால் நிழல் விழுகிறது. இவை கடின உலோகங்களின்மேல் மோதுவதால் X-கதிர்கள் (X-rays) வெளிவருகின்றன. இதிலிருந்து இக் கதிர்கள் நுண் துகள்களால் ஆனவையே தவிர மின்காந்த கதிர்வீச்சு, (Electromagnetic radiation) அன்று என்பது புலனாகிறது. இக் கதிர்களை மின்புலத்தின் வழியாகவோ காந்தப் புலத்தின் (Magnetic field) வழியாகவோ செலுத்தினால் வளைந்து செல்வதைக் காண்கிறோம். எப் பக்கத்தில் வளைந்து செல்கிறதென்பதை ஆராய்ந்து இத் துகள்கள் எதிர்மின் சுமையை(Negative charge) உடையவை என்பது உறுதி செய்யப்பட்டது. இத் துகள்கள் எலெக்ட்ரான்கள் (Electrons) என அழைக்கப்படுகின்றன. மின் இறக்கம் செய்யப்பட்ட வாயு எதுவாக இருந்தாலும் ஒரே மாதிரியான எலெக்ட்ரான்கள் கிடைக்கப்பெறறன. இதிலிருந்து எல்லாப் பொருள்களும் தம்மிடையே எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்றிருக்கின்றன என்பது வெளிப்படை.

ஜே. ஜே. தாம்சன் (J. J. Thomson, 1897) என்பவர் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள சோதனை வாயிலாக எலெக்ட்ரானின் $\frac{e}{m}$ (மின் சுமைக்கும் நிறைக்குமுள்ள விகிதம்)-ஐக் கண்டறிந்தார். இச் சோதனையில் மின்புலமும் காந்தப்புலமும் பயன்படுத்தப்படு



எலக்ட்ரானின் e/m-யை நிர்ணயிக்கும் J.J. தாம்ஸனின் சாதனம்

படம் 1·1

கின்றன. படத்திலுள்ள கண்ணாடிக் குழாயில் C என்பது எதிர்மின் வாயில் (Cathode). A என்பது நேர்மின் வாயில் (Anode). C-யிலிருந்து எலெக்ட்ரான்கள் நேரே P-ஐ நோக்கிச் செல்கின்றன. S என்பது ஒரு வெட்டுத்துளை (Slit); இது எலெக்ட்ரான்களை ஒழுங்குபடுத்திச் செலுத்த ஏதுவாகவிருக்கிறது.

DD^1 என்பவை மின்புலம் கொடுப்பதற்காக வைக்கப்பட்டிருக்கும் மின்முனைகள் (Electrodes). சோதனைக் குழாயினுள்ளேயே காந்தப் புலத்திற்காக வேண்டிய அமைப்பு உள்ளது.

C-யிலிருந்து வரும் எலெக்ட்ரான் கற்றை நேர்மின்வாயான A-யிலுள்ள துளையின் வழியாகச் சென்று S எனும் வெட்டுத் துளையால் ஒழுங்குபடுத்தப்பட்டு P என்னும் நின்றொளிர்தல் (Phosphorescent) தடுப்பின்மேல் விழுகிறது. காந்தப் புலத்தை அதன் வழியில் குறுக்கே புகுத்தினால் அதன் பாதை புலத்தின் திசைக்கும் ஆற்றலுக்கும் தகுந்தவாறு மேலோ கீழோ நகரும். அதே சமயத்தில் மின்புலத்தை DD^1 வழியே செலுத்தி எலெக்ட்ரான் கற்றையைப் பழைய இடமான P-க்கே கொண்டுவரலாம். இப்போது மின் புலத்தின் ஆற்றல் காந்தப் புலத்தின் ஆற்றலுக்குச் சமமாகும்.

காந்தப் புலத்தினால் ஓர் எலெக்ட்ரான்மேல்

உண்டான விசை $= Hev$ —(1)

மின் புலத்தினால் ஓர் எலெக்ட்ரான்மேல்

உண்டான விசை $= \frac{Ve}{d}$ — (2)

V—மின் அழுத்தம் (Potential).

e—எலெக்ட்ரான் மின்சுமை.

H—காந்தப் புலத்தின் திறன்.

v—எலெக்ட்ரானின் திசைவேகம்.

இவ்விரண்டு சமன்பாட்டிலிருந்து 'v'-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

காந்தப் புலம் H-ஐத் தனியே பயன்படுத்தி எலெக்ட்ரானை r-ஆரமுள்ள சுற்றுப்பாதையில் P-ஐ மையமாகக்கொண்டு சுற்றிவரச் செய்யலாம். அப்பொழுது எலெக்ட்ரானின் மைய விலக்கு விசை

(Centrifugal force) $= \frac{mv^2}{r}$; m என்பது எலெக்ட்ரானின் நிறை

$$Hev = \frac{mv^2}{r}$$

$$\frac{e}{m} = \frac{v}{Hr}$$

$\frac{e}{m} = 1{\cdot}759 \times 10^8$ கூலாம்/கிராம் என்பது தற்பொழுது ஒப்புக்கொள்ளப்பட்ட மதிப்பு.

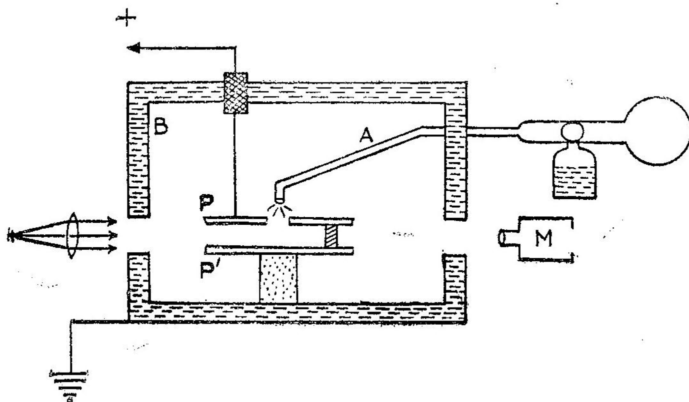
எலெக்ட்ரான் நிறை: கரைசலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனியை எடுத்துக்கொண்டால் அதன் அணுஎடை எண் 1·008. ஓர் அணு எடை சுமந்து செல்லும் மின்சுமை 96490 கூலாம். அதன் $\frac{e}{m} = \frac{96490}{1{\cdot}008} = 95700$ கூலாம்/கிராம். எலெக்ட்ரானின் $\frac{e}{m}$ இதை விட 1838 மடங்கு பெரியது. ஆனால், எலெக்ட்ரான் மின்சுமை ஹைட்ரஜன் அயனியின் மின்சுமைக்குச் சமம். ஆகையால், எலெக்ட்ரானின் நிறையானது அணுஎடை அலகில் $\frac{1}{1838} = 0{\cdot}00054$ ஆகும்.

எலெக்ட்ரான் மின்சுமை: எலெக்ட்ரானின் மின்சுமைக்கும் நிறைக்கும் உள்ள விகிதம் (e/m) தெரியுமாதலால், மின்சுமை தெரிந்திருந்தால் எலெக்ட்ரானின் நிறையைக் கணக்கிடலாம். மின்சுமையைக் கணக்கிடப் பயன்படும் முக்கிய முறைகளில் ஒரு நீர்மத்தின் (எண்ணெய் அல்லது நீர்) நுண்துளிகள் பயன்படுத்தப்படுகிறது மின்சுமையுடைய துகள்களின் ஊடே நீர்மத்துளிகளடங்கிய மேகங்களைப் புகுத்தினால், மின்சுமைத் துகள்கள் துளிகளுடன் ஒட்டிக்கொள்கின்றன. இதனால் நீர்மத் துளிகள் மின்சுமையுடையனவாகின்றன. இச் சுமை ஒட்டிக் கொள்ளும் துகள்களைப் பொறுத்து நேர் மின்சுமையாகவும் இருக்கலாம், எதிர் மின்சுமையாகவும் இருக்கலாம். பெரும்பாலும் இச் சுமை ஓர் அலகு மின்சுமையாகவேயிருக்கும். சில சமயங்களில்தான் இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட மின்சுமை அலகுகளையும் பெற்றிருக்கும்.

ஆர். ஏ. மில்லிகன் (1911) என்பவர் ஆவியாதலாலுண்டாகும் பிழையைக் குறைக்க எண்ணெய் நுண்துளிகளைப் பயன்படுத்தினார். அவருடைய சாதனம் படம். 1.1.1-ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. B என்ற ஒரு பாத்திரம் ஒரு வெப்பநிலைக் காப்பானில் வைக்கப்பட்டுள்ளது. அதிலுள்ள காற்று ஒரு பம்ப்பின் உதவியால் மாறாத அழுத்தத்திலுள்ளது. A என்ற தெளிப்பான் வழியாக எண்ணெய் நுண்துளிகள் உள்ளே புகுத்தப்படுகின்றன.

PP' என்பவை இருதட்டுகள். மேல்தட்டில் பல சிறு துளைகளுண்டு. அத் தட்டு மிகைமின்னழுத்த மின்னடுக்கின் ஒரு மின்

முனைப்புடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. கீழ்த்தட்டும், மின்னடுக்கின் மற்ற மின் முனையும், பூமியுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. எண்ணெய்த் துளியொன்றைத் தகடுகளுக்கிடையே புகுந்தவுடன் V_1 வழியாக X-கதிர்களையனுப்பித் தகட்டினிடையேயுள்ள காற்று அயனியாக்கப்படுகிறது. இப்போது எண்ணெய்த்துளி காற்றிலுண்டான ஒரு மின் அயனியை தன்னுடன் சேர்த்துக்கொண்டு மின்சுமைத் துகளாக மாறிவிடுகிறது. தன்னுடைய மின் சுமையின் இயல்புக்கு (நேர் அல்லது எதிர்) தக்கவாறு இத் துகள்கள் தகடுகளின் மின்புலத்திற்கு மேலும் கீழும் நகருகின்றது. கீழே செல்லும்போது இருப்பதைவிட மேலே செல்லும் போதுள்ள திசைவேகம் ஒரே சீரானதாகவுள்ளது. மேலே செல்லும் வேகத்தையும் கீழே செல்லும் வேகத்தையும் ஒரு மைக்ராஸ்கோப்பின் (M) உதவியால் V_2 என்ற கண்ணாடி ஜன்னல் வழியாகக் காணலாம். நன்குகத் தெரிவதற்காக V_2 வழியாகத் திறன் மிக்க ஒளி பாய்ச்சப்படுகிறது. மின்னடுக்கைத் தகட்டிலிருந்து பிரித்துவிட்டால் மின்சுமைத் துகள் புவி ஈர்ப்பு சக்தியால் கீழ்நோக்கி விழுவதைக் காணலாம்.



எலெக்ட்ரானின் மின்னூட்டத்தை அளக்கும் கருவி (மில்லிகன்)

படம் 1·1.1.

ஒரு மின்சுமைத் துகள் தானாக விழும் வேகத்தை v_1 என்று எடுத்துக்கொண்டால்,

$v_1 \propto mg$ m = துளியின் நிறை.

g = புவி ஈர்ப்பு முடுக்கம்

E என்ற மின்புலத்தைப் பயன்படுத்திக் கிடைக்கும் வேகத்தை 'V_2' என்று எடுத்துக்கொண்டால்

$$V_2 \alpha\ Ee \pm mg$$

'+' என்ற குறி மின்புலமும் புவி ஈர்ப்பு விசையும் ஒரே திசையில் இயங்கும்போது பயன்படும். '—' என்ற குறி மின்புலமும் புவி ஈர்ப்பு விசையும் ஒன்றுக்கொன்று எதிர்த் திசையில் இயங்கும் போது பயன்படும்.

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{mg}{Ee \pm mg}$$ 'm' அறியப்பட்டால் இச் சமன்பாட்டிலிருந்து 'e' யை வருவிக்கலாம்.

'm' ஐக் கணக்கிட : துகள் கோளவுருவம் கொண்டதாக அனுமானித்து அதன் நிறை 'm' கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் கணக்கிடப்படுகிறது.

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 d$$

d = எண்ணெயின் அடர்த்தி.
r = துகளின் ஆரம்.

ஸ்டோக் (Stoke) விதியின் படி, தானே விழும் துகளின் வேகம்

$$u_1 = \frac{2}{9} g\eta^2 \frac{d}{\eta}$$ 'η' காற்றின் பாகுநிலை குணகம்.

இச் சமன்பாடு துகளின் ஆரத்தைக் கொடுக்கிறது.

இச் சாதனத்தினுதவியால் மில்லிகன் பெற்ற எலெக்ட்ரான் மின்சுமை மதிப்பு $4{\cdot}805 \times 10^{-10}$ இ. எஸ். யு.

∴ பாரடே மதிப்பையும் அவோகெட்ரோ எண்ணையும் பயன்படுத்திக் கிடைக்கும் எலெக்ட்ரான் மின்சுமை மதிப்பே மிக துல்லியமானதாகும். 'F'-ன் மதிப்பு $2{\cdot}8929 \times 10^{14}$ இ. எஸ். யு. என்றும், அவோகெட்ரோ எண்ணின் மதிப்பு $6{\cdot}0232 \times 10^{23}$ என்றும் துல்லியமாகக் கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ளது. ஆகையால்,

$$e = \frac{F}{N} = \frac{2{\cdot}8929 \times 10^{14}}{6{\cdot}0232 \times 10^{23}} = 4{\cdot}8029 \times 10^{-10}$$ இ.எஸ்.யு.

எலெக்ட்ரானின் ஆரமும் நிறையும் : எலெக்ட்ரானின் வெளிப்படை நிறை அது செல்லும் வேகத்தைப் பொறுத்ததாகை

யால் நாம் கணக்கிடும் நிறை அது மிகக் குறைவான வேகத்தில் செல்லும்போது கணக்கிடும் நிறை. இதை ஓய்வுநிறை (rest mass) என்று கூறுவர்.

$$\frac{e}{m} = 1{\cdot}759 \times 10^{8} \text{ கூலாம்/கிராம். அல்லது}$$

$$1{\cdot}759 \times 10^{8} \times 2{\cdot}998 \times 10^{9} = 5{\cdot}2731 \times 10^{17} \text{ இ.எஸ்.யு.}$$

$$m = \frac{4{\cdot}8029 \times 10^{-10}}{5{\cdot}273 \times 10^{17}} = 9{\cdot}1083 \times 10^{-28} \text{ கிராம்.}$$

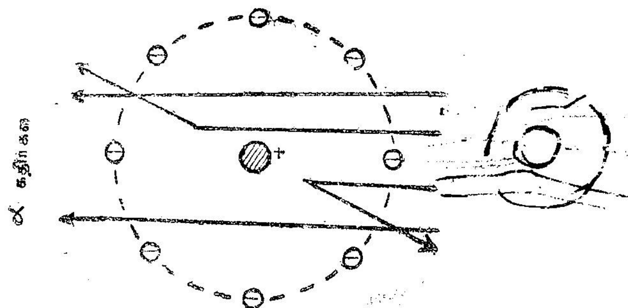
$$\text{ஹைட்ரஜன் அணுவின் எடை } mH = \frac{1{\cdot}0079}{6{\cdot}023 \times 10^{23}}$$

$$= 1{\cdot}6734 \times 10^{-24} \text{ கிராம்}$$

$$\frac{mH}{m} = 1838$$

உட்கருவின் அமைப்பு (Nuclear Structure) : ஈ. ருதர் ஃபோர்டு (E. Rutherford) 1911ஆம் ஆண்டில் உட்கருக் கொள்கையை (nuclear theory) வெளியிட்டார். அவருக்குமுன் லெனர்டு (Lenard)ம் எச். நகவோகா (H. Nagaoka)வும் ‘அணுவின் மையத்தில் நேர் மின்சுமை அடர்வுகொண்டுள்ளது; அதைச் சுற்றி எதிர் மின்சுமைத் துகள்கள் உள’ எனக் கூறி வந்தார்கள். இருப்பினும் ருதர்ஃபோர்டே இதை அறுதியாக வரையறுத்துக் கூறியவராவார்.

ருதர்ஃபோர்டு என்னும் பிரிட்டிஷ் விஞ்ஞானி கதிர் இயக்கத்தினில் வெளிவரும் α துகள்களை (α-particles) மெல்லிய



உலோகத் தனிமங்கள் மேல்

α கதிர்கள் மோதல்

படம் 1-2

உலோகத் தகடுகள் வழியே செலுத்தினர். துகள்களில் $\frac{1}{20,000}$ பாகம் படத்தில் காட்டியபடி விலகிச் செல்வதையும் மற்றவை

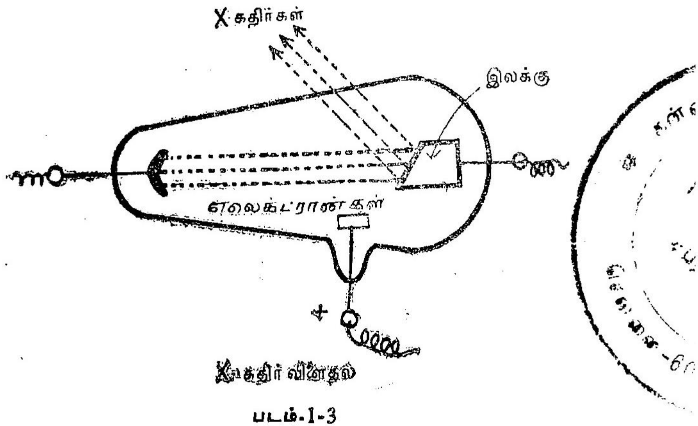
நேராகப் போவதையும் கண்டார். இம் மாதிரி விலகிச்செல்வது ஏனெனில், தகடுக்குள்ளிருக்கும் வேறு சிறிய துகளுடன் மோதியிருப்பதனுலேதான் என்றும், அப்படி மோதாமலிருக்கும் α-துகள்கள் நேராகச் செல்கின்றன என்றும் அறிந்தார். α-துகள்கள் நேர் மின்சுமையுடையவையாதலால் உள்ளிருக்கும் துகள்களும் நேர்மின்சுமையுடையதாக இருப்பதனுலேதான் விலகிச் செல்கின்றன. இதிலிருந்து உட்கரு நேர்மின் தன்மையது; மிகச் சிறியது' என்பது விளங்கலாயிற்று. விலகல் அதிகமாக இருப்பதால் நேர்மின் சுமை முழுவதும் அடர்வுகொண்டு மையத்திலுள்ளது என்பதையும் ஊகிக்கலானுர். அணு நடுநிலையில் (Neutral) உள்ளதால் நேர்மின் ஊட்டமுள்ள (+ve charge) மையக் கருவைச்சுற்றி முன்னமே அணுவினுள் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட எதிர்மின் ஊட்டமுள்ள (negative charge) எலெக்ட்ரான்கள் இருத்தல் வேண்டும். எலெக்ட்ரான் துகள்கள் இலேசாகவும் மின்ஊட்டம் குறைவாகவும் உடையனவாகையால் அவை α-துகள்களை அதிகமாகப் பாதிக்கவில்லை.

எலெக்ட்ரானின் மின்ஊட்டத்தை அலகாக எடுத்துக்கொண்டால் உட்கருவின் நேர்மின்சுமை எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாகும். இதை எச். ஜி. ஜே. மோஸ்லி (H.G.J. Moseley)யின் சோதனை உறுதிப்படுத்தியது. அணுவின் ஆரம் சுமார் 10^{-8} செ.மீ. உட்கருவின் ஆரம் 10^{-12} செ. மீ.-லிருந்து 10^{-13} செ.மீ. வரையில் உள்ளது.

நியூட்ரான் (Neutron): 1920-ல் ருதர்ஃபோர்டு மின்சுமையற்ற நடுநிலையுடைய அலகு நிறை (unit mass) யுள்ள துகள்கள் உட்கருவில் இருக்கலாம் என ஊகித்தார். இதற்கான சான்றுகள் 1932 வரையில் கிடைக்கவில்லை. 1932-ல் ஜே. சாட்விக் (J. Chadwick) என்பவர் எடை குறைவான பெரில்லியம் (Beryllium) போன்ற தனிமத்தை α-துகள்களைக் கொண்டு மோதியதில் வெளியில் சிதறும் துகள்களில் சில அதிவேகமாகச் செல்வதைக் கண்டார். இதை ஆராய்ந்து பார்த்ததில் இத் துகள்களின் நிறை புரோட்டானுக்குச் (Proton) சமமானது என்றும், ஆனுல், மின் சுமையற்றது என்றும் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. இதனுல் அணுவின் உட்கருவில் புரோட்டானும் நியூட்ரானும் இருப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. ஒரு தனிமத்தின் அணு எடை எண்ணை A என்றும், அணு எண்ணை Z என்றும் எடுத்துக்கொண்டால் அதன் உட்கருவிலுள்ள புரோட்டானின் எண்ணிக்கை Z ஆகும். நியூட்ரானின் எண்ணிக்கை $(A-Z)$ ஆகும். ஹைட்ரஜனில் A-யும் Z-ம் ஒன்றே, ஆகையால் அதன் உட்கருவில்

நியூட்ரானில்லை. ஹீலியத்தில் $A=4$; $Z=2$. ஆகவே, அதன் உட்கருவில் இரண்டு நியூட்ரான்கள் உள. உட்கருவில் புரோட்டானும் நியூட்ரானும் எப்படிப் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன என்பதை அறிந்துகொள்ள முடியவில்லை. உட்கருவில் புரோட்டான்கள் நியூட்ரான்கள் தவிர மெசான்கள் (mesons) என்னும் துகள்களும், பாசிட்ரான் (positron) என்னும் துகள்களும், நியூட்ரினோ (neutrino) என்னும் துகள்களும் உள. மெசானின் நிறை எலெக்ட்ரானின் நிறையைப் போல் 150–லிருந்து 220 மடங்குவரை உடையது. பாசிட்ரான் நேர்மின் ஊட்டமுள்ள எலெக்ட்ரானின் நிறையையுடைய துகள். நியூட்ரினோ மின் ஊட்டமற்றது. எலெக்ட்ரான் நிறைக்கு ஒப்பானது. இவையெல்லாம் எவ்வாறு நியூட்ரான் புரோட்டான் பிணைப்பில் சம்பந்தப்பட்டிருக்கின்றன என்று வரையறுத்துக் கூற இயலாது.

அணு எண் (Atomic Number): எதிர்மின் கதிர்கள் திட உலோகத்தின்மேல் மோதும்போது X-கதிர்கள் (அல்லது ராண்ட்ஜன் கதிர்கள்) வெளிவருகின்றன. இதைப் படம் 1.3-ல் காண்க.



படம்-1-3

X-கதிர்கள் ஊடுருவும் சக்திவாய்ந்தவை. இக் கதிர்கள் மின்காந்த அலைகளைச் (Electromagnetic waves) சேர்ந்தவை. ஒளிக்கதிர்களின் வேகத்திற்கு (3×10^{10} செ. மீ./விநாடி) ஒப்பான வேகமுடையவை. X-கதிர்க் குழாயில் எதிர்மின் கதிர்கள் விழும். திட உலோகத் தகட்டை எதிர் எதிர் மின்வாய் (anti-cathode) என்றழைப்பர். எதிர் எதிர் மின்வாயிலிருந்து வெளிவரும் X-கதிர் நிறமாலையை (X-ray spectrum) எச்.ஜி.ஜே. மோஸ்லி H.G.J. Moseley) *1913*-ல் லோ (Low)வின் படிக முறையால்

ஆய்ந்தார். இவ் ஆய்வில் பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோ சயனேடு (Potassium ferro cyanide) படிகம் பயன்படுத்தப்பட்டது. ஆயப் பட்ட நிறமாலை ஒளிப்படத்தகட்டில் (Photographic plate) பிடிக் கப்பட்டது. இந்த ஆய்வின் முடிவுகள் :

1. கிடைத்த X-கதிர் நிறமாலை சாதாரணமாகக் கிடைக்கப் பெறும் ஒளி நிறமாலையைவிடக் குறைந்த கோடுகளைக் கொண்டவை.

2. ஒவ்வொரு தனிம நிறமாலையிலும் பல இரட்டைக் கோடு கள் காணப்பட்டன. மிகக் குறைந்த அலை நீளமுள்ளவற்றை K-தொடர் என்றும், அலை நீளம் அதிகமாக அதிகமாக முறையே L-தொடர், M-தொடர், N-தொடர் என்றும் அழைக்கப்பட்டன.

3. ஒப்பிடுவதற்கு K-தொடர் மாத்திரம் எடுத்துக்கொள்ளப் பட்டது. இவ்விரட்டைக் கோட்டில் அதிக அலை நீளமுள்ளதை (Wave length) $K\alpha$ கோடு என்றும் மற்றதை $K\beta$ கோடு என்றும் பெயரிட்டனர்.

4. தனிமத்தில் அணு எண் அதிகமாக அதிகமாக $K\alpha$ கோட்டின் அலை நீளம் குறைகிறது. கீழே காட்டியுள்ள சமன்பாடு $K\alpha$ அலை நீளத்தையும் தனிமத்தின் அணு எண்ணையும் பிணைக் கிறது.

$$\frac{C}{\lambda} = \gamma = a(z-b)^2$$

C—ஒளி வேகம்; λ—$K\alpha$ அலை நீளம்.

n—$K\alpha$வின் அதிர்வு எண் (frequency).

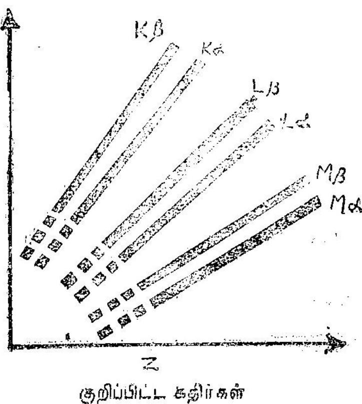
a, b—$K\alpha$ தொடரின் மாறிலிகள் (Constants).

b என்பது தடுப்பு மாறிலி (Screening constant).

Z—தனிம அணு எண்.

அணு எண்ணை (Z)யும் அதிர்வெண்ணின் வர்க்க மூலத்தை ($\sqrt{\gamma}$)யும் வைத்து வரையப்பட்ட K.L.M. தொடர்கோடு களைப் படத்தில் (1.4) காண்க. மோஸ்லியின் இச் சோதனை யின் பயனாக அணுஎண் தனிமத்தின் அடிப்படைக்

குணம் என்று புலனாயிற்று. இதற்கு முன் அணு எடைக்கே முக்கியத்துவம் கொடுக்கப்பட்டு வந்தது. இதனால் ஆவர்த்தன விதியே மாறுதல் அடைந்தது.



குறிப்பிட்ட கதிர்கள்

படம் 1-4

'தனிமங்களின் குணங்கள் அவைகளின் அணு எண்களின் ஆவர்த்தனச் சார்பு உடையவை'. முன்பு எண்ணியிருந்தது போலத் தனிமங்களின் அணு எடை எண்களின் சார்பு உடையவை அன்று என்பது உறுதியாயிற்று. இதனால் மெண்டலீஃப் ஆவர்த்தன அட்டவணையின் (Mendeleef's periodic table) பல சிக்கல்கள் நீங்கின. ஆர்கான் (அணு எடை = 39·94) பொட்டாசியத்திற்கு (அணு எடை = 39·09) முந்திய இடத்தில் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இது குழப்பத்தைக் கொடுத்தது. ஆர்கானின் அணு எடை எண் பொட்டாசியத்தின் அணு எடை எண்ணைவிட அதிகமாக இருப்பினும் ஆர்கானின் அணு எண் பொட்டாசியத்தின் அணு எண்ணைவிடச் சிறியது. ($A = 18$; $K = 19$) ; ஆகையால் அவ்வாறு வைக்கப்பட்டது சரியெனப் பின் தீர்மானிக்கப்பட்டது. இதே போல Co, Ni-யின் அணு எண்கள் முறையே 27, 28 ஆகும். அவைகளின் அணு எடை முறையே 58·94, 58·69 ஆகும். நிக்கலைவிடக் கோபால்ட் அதிக அணு எடை எண் (Atomic weight) உள்ளதாக விருப்பினும் நிக்கலைவிடக் குறைந்த அணு எண்ணை (Atomic number) உடையது. அதனாலேதான் மெண்டலீஃப் அட்டவணையில் அதன் தன்மைக்கேற்றவாறு நிக்கலுக்குமுன் கோபால்ட் இடம் பெற்றிருக்கிறது. மேலும் மோஸ்லியின் சோதனையிலிருந்து ஒரு தனிமத்தின் ஐசோடோப்புகள் யாவும் ஒரே அணு எண் கொண்டவை என்பது புலனாகிறது. ஐசோடோப்புகள் அணு எடை எண்ணில் வேறுபட்டாலும் ஒத்த குணமுடையவை.

உட்கருவின் வெளியிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் (Extra-nuclear electrons) : அணுவினுள் உட்கருவின் வெளியே யிருக்கும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அணு எண்ணுக்குச் (Atomic number) சமம். போர் (Bohr) கொள்கைப்படி இவை உட்கருவின் வெளியில் குறித்த சுற்றுப்பாதையில் சதா சுற்றிக்

கொண்டிருக்கின்றன. இதை அடிப்படையாகக் கொண்டு அணுக்களின் வரிநிற மாலையை (Line spectra) விளக்க முடிந்தது என்பது உண்மையே. இருப்பினும் தற்போதைய குவாண்ட இயக்கவியலின்படி (Quantum mechanics) குறிப்பிட்ட சுற்றுப் பாதையில்தான் எலெக்ட்ரான்கள் சுற்றவேண்டுமென்பது தவறு. ஆனால், அணுவில் புற எலெக்ட்ரான்கள் பல்வேறு ஆற்றல் மட்டத்தில் பகுக்கப்பட்டிருக்கின்றன என்பதை ஒப்புக்கொள்ள வேண்டியிருக்கிறது.

இவ் வெளி எலெக்ட்ரான்களே இரசாயன மாற்றங்களுக்குப் பொறுப்பானவை. இவைகளுக்கும் இணை திறனுக்கும் (Valency) சம்பந்தமுண்டு. மந்தவாயுக்களான (Inert gases) ஹீலியம், நியான், ஆர்கான், கிரிப்டான், க்சினுன் என்னும் தனிமங்கள் மற்றத் தனிமங்களுடன் சேர்ந்து சாதாரணமாக வினைபுரிவதில்லை. ஆகவே, இவைகளின் வெளி எலெக்ட்ரான்கள் நிலையானதொரு தன்மையைப் பெற்றிருத்தல் வேண்டும். இந்த நிலையை அடிப்படையாகக் கொண்டு டபிள்யூ. காசல் (W. Kossel), ஜி. என். லூயி (G. N. Louis) என்னும் விஞ்ஞானிகள் 1916-ல் வெளி எலெக்ட்ரான்களின் அமைப்பினைப் பற்றி ஆய்வு நடத்தினர். இதனை முடிவாக ஐ. லாங்மூர் (I. Langmuir) 1919ஆம் ஆண்டில் தனது கொள்கையின் மூலம் தெரிவித்தார். இதன்படி மந்தவாயுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு நிலையான அமைப்பு ஆகும். அவைகளிலுள்ள எலெக்ட்ரான் கூடுகள் (Shell) யாவும் எலெக்ட்ரான்களால் நிரப்பப்பட்டிருக்கின்றன.

மந்தவாயு	அணு எண்	வித்தியாசம்
ஹீலியம்	2	
நியான்	10	8
ஆர்கான்	18	8
கிரிப்டான்	36	18
க்சினுன்	54	18
ரேடான்	86	32

முதல் கூட்டில் இருப்பது இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள். இரண்டாவது கூட்டில் இருப்பது எட்டு. எப்பொழுதும் வெளிக்கூட்டில் மந்த வாயுக்களில் எட்டு எலெக்ட்ரான்களே உண்டு. முதலாவது 18 எலெக்ட்ரான் கூட்டிலும் இரண்டாவது 18 எலெக்ட்ரான்

கூட்டிலும் இடைநிலைத் தனிமங்கள் (Transitional elements) உள்ளன. 32 எலெக்ட்ரான் கூட்டினை அருமண் உலோகங்கள் (Rare elements) பெற்றுள்ளன.

1921ஆம் ஆண்டில் பெரி (Bury) என்பவர் 'எந்தத் தனிமத்தி லும் வெளியிலுள்ள கடைசிக் கூட்டில் மொத்தம் எட்டு எலெக்ட் ரான்கள் தானிருக்கும்' என்னும் கொள்கையை வெளியிட்டார். 'எட்டுக்குமேல் அந்தக் கூட்டில் புகவேண்டுமானால் அதற்கு வெளியே ஒரு புதுக்கூடு அமைக்கப்பட வேண்டும். இந்தப் புதுக்கூட்டில் சில எலெக்ட்ரான்கள் வந்துசேரும்' என்றார். அதே ஆண்டில் போர் (Bohr) என்பவர் தனிமங்களின் வெளிவிடு நிறமாலை (Emission spectrum) ஆய்விலிருந்து இதே கருத்தை வெளியிட்டார். இக் கொள்கைக்கு போர்-பெரிக் கொள்கை (Bohr-Bury Theory) எனப்பெயர். இக் கொள்கையின்படி நான்காவது கூடு ஆரம்பித்த பிறகுதான் மூன்றாவது கூடு நிரம்பும். அதுபோலவே நான்காவது கூடு நிரம்புவதற்கு 5ஆவது 6ஆவது கூடுகள் ஆரம்பிக்கப்பட்டிருக்கும். பெரியின் மந்தவாயு எலெக்ட்ரான் அமைப்பு கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

தனிமம்	அணு எண்	எலெக்ட்ரான் கூடுகள்					
		1-வது	2-வது	3-வது	4-வது	5-வது	6-வது
ஹீலியம்	2	2					
நியான்	10	2	8				
ஆர்கான்	18	2	8	8			
கிரிப்டான்	36	2	8	18	8		
க்சினன்	54	2	8	18	18	8	
ரேடான்	86	2	8	18	32	18	8

படம் 1-5

பொட்டாசியத்தில் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2,8,8,1; கால்சியம் 2, 8, 8, 2; ஸ்காண்டியம் 2, 8, 8, 3; டைட்டேனியம் 2, 8, 9, 3. லாங்மூர் கொள்கைப்படி டைட்டேனியத்தின் அமைப்பு 2, 8, 8, 4 ஆகும். இது சரியன்று எனப் பின்பு தெரியவந்தது. பெரியின் அமைப்பே சரியாகும்.

இணைதிறனும் (Valency) மூலக்கூறு அமைப்பும் (Molecular structure): ஃபிராங்க்லண்டு என்பவர் இணைதிறனின்

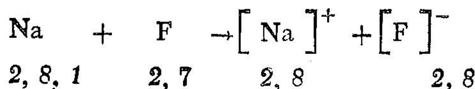
அடிப்படைக் கொள்கையை முதலில் விவரித்தவர் ஆவார். இவர் கொள்கையின்படி ஒவ்வொரு தனிமத்திற்கும் ஓர் இணை திறனுண்டு. கெகுலி 1857ஆம் ஆண்டில் இதை ஒப்புக்கொண்டு அங்கக சேர்மங்களில் (Organic compounds) உள்ள கார்பன் அணு நான்கு இணைதிறனைக் கொண்டது என்று காட்டினர். கெகுலியே முதலில் இணைதிறனைச் சேர்மங்களில் கோடிட்டுக் காட்டியவர்.

அணுவின் வெளிப்புறக் கூட்டிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களே இணைதிறனில் பங்கு கொள்கின்றன. இதற்கான கொள்கையை வகுத்தோர் டபிள்யூ. காசல் (1916) என்னும் விஞ்ஞானியும், ஜி. என். லூயி என்னும் விஞ்ஞானியுமாவார். காஸல் மின்வலுப் பிணைப்பை (Electro valency) விளக்கினர். ஜி. என் லூயி சம வலுப்பிணைப்பை (Covalency) விளக்கினர். 'வேதிச் சேர்க்கையின்போது ஒவ்வொரு தனிம அணுவும் அருகிலுள்ள மந்தவாயுவின் புறக்கூட்டின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெற விழைகின்றன' என்னும் அடிப்படையிலேயே காஸல் கொள்கையும் லூயி கொள்கையும் வகுக்கப்பட்டு இருக்கின்றன. மின் வலுப்பிணைப்பு, சமவலுப் பிணைப்பு என்னும் பெயரினைத் தந்தவர் லாங்முர் (1919) ஆவார்.

டபிள்யூ. காஸல் கொள்கை: இது மின்வலுப் பிணைப்பை விளக்குகிறது. இதன்படி வேதிச்சேர்க்கையின்போது எலெக்ட்ரான்கள் ஓர் அணுவிலிருந்து மற்றொரு அணுவுக்கு மாறுகின்றன.

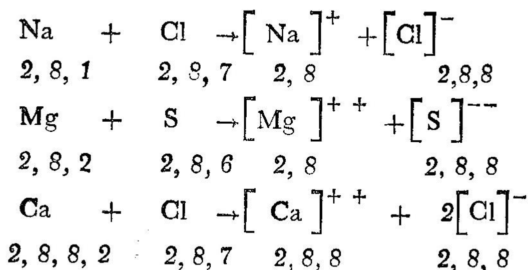
சோடியம் அணுவும் ஃபுளோரின் அணுவும் சேர்ந்து சோடியம் ஃபுளுரைடு சேர்மம் உண்டாகிறது. சோடியம் அணுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் 2, 8, 1 என்னும் அமைப்பில் உள்ளன. ஃபுளோரின் அணுவில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் 2, 7 என்னும் அமைப்பிலிருக்கின்றன. இவ்விரண்டும் சேரும்பொழுது சோடியத்தின் புறக்கூட்டிலுள்ள ஓர் எலெக்ட்ரான் ஃபுளோரின் புறக்கூட்டிற்கு மாற்றப்படுகிறது. இதனுல் சோடியமும் ஃபுளோரினும் அவைகளின் அருகிலுள்ள மந்தவாயுவான நியான் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் (2, 8) பெறுகின்றன. ஒவ்வொரு தனிம அணுவைச் சுற்றிலும் 10 எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. சோடியத்தின் (அணு எண் 11) உட்கருவின் நேர்மின்சுமை 11. வெளியில் ஓர் எலெக்ட்ரான் குறைவாக இருப்பதால் சோடியம் ஒரு நேர்மின் அயனியாகிவிட்டது. ஃபுளோரின் அணுவின்

(அணு எண் 9) உட்கருவின் நேர்மின் சுமை 9. வெளியில் ஓர் எலெக்ட்ரான் அதிகமிருப்பதால் ஃபுளோரின் ஓர் எதிர்மின் அயனியாகிவிட்டது. இவ்விரண்டு எதிரான (Opposite) மின் சுமை கொண்ட அயனிகளும் நிலைமின் கவர்ச்சி (Electrostatic attraction) யால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.



$$\underset{2,\,8,\,1}{Na} + \underset{2,\,7}{F} \rightarrow \underset{2,\,8}{[Na]^{+}} + \underset{2,\,8}{[F]^{-}}$$

இம் மாதிரியான அயனிச் சேர்க்கையை சோடியம் குளோரைடு (Na Cl), மெக்னிசியம் சல்ஃபைடு (Mg S) கால்சியம் குளோரைடு ($Ca\ Cl_2$) முதலிய சேர்மங்களிலும் காணலாம்.



$$\underset{2,\,8,\,1}{Na} + \underset{2,\,8,\,7}{Cl} \rightarrow \underset{2,\,8}{[Na]^{+}} + \underset{2,8,8}{[Cl]^{-}}$$

$$\underset{2,\,8,\,2}{Mg} + \underset{2,\,8,\,6}{S} \rightarrow \underset{2,\,8}{[Mg]^{++}} + \underset{2,\,8,\,8}{[S]^{--}}$$

$$\underset{2,\,8,\,8,\,2}{Ca} + \underset{2,\,8,\,7}{Cl} \rightarrow \underset{2,\,8,\,8}{[Ca]^{++}} + \underset{2,\,8,\,8}{2[Cl]^{-}}$$

இம்மாதிரியான அயனிப் பிணைப்பில் பங்குகொள்ளும் அணு அல்லது தொகுதியின் இணைதிறன் அதனதன் வெளிப்புற எலெக்ட்ரான்களை எட்டாக்குவதற்காக எடுத்துக்கொண்ட அல்லது விட்டுவிட்ட எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணுக்குச் சமமாகும்.

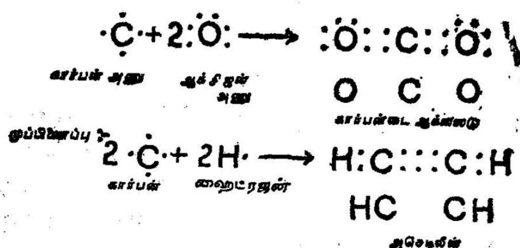
ஜி. என். லூயி கொள்கை: இது சமவலுப் பிணைப்பை விளக்குகிறது. இப் பிணைப்பில் எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் இரண்டு அணுக்களுக்கு நடுவில் உள்ளன. இவ்வெலெக்ட்ரான் இரட்டையை இரண்டு அணுக்களும் பங்கு (share) செய்து கொள்கின்றன. ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒரு பிணைப்புக்குச் சமம். டபிள்யூ. ஹெய்ட்லர் (W. Heitler), எஃப். லண்டன் (F. London) என்னும் இரு விஞ்ஞானிகளும் அலை இயக்கவியல் (Wave machines) மூலமாக இந்த எலெக்ட்ரான் இரட்டையில் ஓர் எலெக்ட்ரான் ஒரு திக்கிலும் மற்றொரு எலெக்ட்ரான் அதற்கு எதிர்த் திக்கிலும் சுழலுகின்றன என்றும், அவ்வாறல்லாது இரண்டும் ஒரே திக்கில் சுழன்றால் வேதிச் சேர்க்கை ஏற்படாது என்றும் கண்டார்கள். நிலையான சமவலுப் பிணைப்புச் சேர்மங்களில் ஒவ்வொரு அணுவைச் சுற்றிலும் எட்டு எலெக்ட்ரான்கள்

இருக்கின்றன. ஹைட்ரஜனைச் சுற்றி மாத்திரம் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன. இரண்டு எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளை இரண்டு அணுக்கள் பங்குகொண்டால் அது ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பு (Double bond) ; மூன்று எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளை இரண்டு அணுக்கள் பங்கு கொண்டால் அது ஒரு முப்பிணைப்பு (Trible bond) ஆகும். கொடுக்கப்பட்டுள்ள மாதிரிச் சேர்க்கையில் வெளிப்புற எலெக்ட்ரான்கள் மாத்திரம் புள்ளியிட்டுக் காட்டப்பட்டிருக்கின்றன.

ஒற்றைப் பிணைப்பு :



இரட்டைப்பிணைப்பு :



முதலாவதாக இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் சேரும்பொழுது இரண்டு எலெக்ட்ரான்களைப் பங்கீடு செய்துகொண்டு ஆவர்த்தன அட்டவணையின் அருகிலுள்ள ஹீலியம் அமைப்பைப் பெறுகின்றன. அதுபோலவே ஃபுளோரின் அணுக்கள் இரண்டு சேர்ந்து இரண்டு எலெக்ட்ரான்களை இரண்டு அணுக்களும் பங்கிட்டு மந்தவாயுவான நியான் நிலையை எய்துகின்றன. கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு சேர்மத்தில், கார்பனும் ஆக்ஸிஜனும் நியான் நிலையை அடைகின்றன. அசெடிலீனில் கார்பன், நியான் நிலையையும் ஹைட்ரஜன், ஹீலியம் நிலையையும் அடைய இடையிலுள்ள மூன்று எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளைப் பொதுவாக்கிக் கொள்கின்றன.

மின்வலுப் பிணைப்பில் காசல் கொள்கையின்படி எப்படி எலெக்ட்ரான் ஓர் அணுவிலிருந்து நீக்கப்பட்டு மற்றொரு அணுவை அடைகிறது என்று பார்த்தோம். ஓர் அணுவிலிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரானை நீக்குவது சுலபம். ஆனால் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட எலெக்ட்ரான்களை நீக்குவது கடினம். இதனாலேதான் மூவிணைக் திறனுடைய நேர்மின் அயனிகள் குறைவாகக் காணப்படுகின்றன. நான்கிணைத்திறன் அயனிகளைக் காண்பதே அரிது. இதற்கு ஒரு விதிவிலக்கு காரீயம் (Lead) ஆகும். காரீயத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2, 8, 18, 32, 18, 4. மொத்தம் ஆறு கூடுகள் (Shells) உள. உட்கருவிற்கும் வெளிப்புறக் கடைசிக் கூட்டிற்கும் நடுவில் ஐந்து கூடுகள் உள. ஆகையால் உட்கருவிற்கும் கடைசிக் கூட்டிலுள்ள நான்கு எலெக்ட்ரான்களுக்கு மிடையே கவர்ச்சி குறைவு. இதன் விளைவாக இந்த நான்கு எலெக்ட்ரான்களும் சுலபமாக நீக்கப்பட்டு நான்கிணைத்திறன் நேர்மின் அயனி கிடைக்கப்பெறுகிறது. கார்பன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு 2, 4. உட்கருவிற்கும் வெளிப்புறத்திலுள்ள நான்கு எலெக்ட்ரான்களுக்கும் நடுவில் ஒரு கூடுதான் உண்டு. ஆகையால் உட்கருவின் கவர்ச்சி அதிகம். இந்த நான்கு எலெக்ட்ரான்களையும் நீக்குவது கடினம். போரான் (B), கார்பன் (C), நைட்ரஜன் (N) போன்ற அணுக்கள் இக்காரணத்தால் மின்வலுப்பிணைப்பில் பங்குகொள்ள இயலவில்லை. சமவலுப் பிணைப்பின் மூலமாகவே இவை சேர்மங்களைத் தருகின்றன.

குவாண்டம் கொள்கை : (Quantum Theory)

இக்கொள்கையை வெளியிட்டவர் எம். பிளாங்க் (1900) (M. Planck) என்பவராவார். இக்கொள்கையின்படி ஒரு பொருள் கதிர்வீச்சைத் தொடர்ச்சியாக ஏற்கவோ, இழக்கவோ, முடியாது. **குவாண்டம்** என்று அழைக்கப்படும் சிறு சிறு பகுதிகளாகத்தான் கதிர்வீச்சை ஏற்கவோ, இழக்கவோ முடியும். எடுத்துக்கொண்ட கதிர்வீச்சின் ஒரு குவாண்டத்தின் ஆற்றலளவு $E = h\nu$, 'h'ன் மதிப்பு $6 \cdot 63 \times 10^{-27}$ எர்க்/வினாடி.

'h' என்பது பிளாங்க் மாறிலி. 'ν' என்பது கதிர்வீச்சின் அதிர்வெண் வினாடி-1.

$E = h c\bar{\nu}$ $\bar{\nu}$ = அலைஎண்.

λ = அலைநீளம்.

c = ஒளிவேகம்.

அணு அமைப்பின் குவாண்டம் கொள்கை (Quantum theory of atomic structure) :—அணுவின் உட்கருவின் வெளிப்புறத்தி லிருக்கும் எதிர்மின் சுமையுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் நேர்மின் சுமை யுள்ள உட்கருவால் இழுக்கப்பட்டு அதனுடன் சேர்ந்து விடாம லிருக்க எலெக்ட்ரான்கள் எப்பொழுதும் சுற்றிக்கொண்டிருக்கின் றன என ருதர்ஃபோர்டு கூறினர். சுற்றுவதால் ஏற்படும் மையவிலக்கு விசை (centrifugal force) உட்கருவுடன் சேர விடாமல் தடுக்கிறது என்பது அவரது கூற்றாகும். ஆனல் வட்டத்தில் சுற்றும் எப்பொருளும் முடுக்க (acceleration)த்திற்குட் பட்டது. ஆகையால் கடைசியாகச் சுற்றும் புற எலெக்ட்ரான்கள் உட்கருவுடன் சேர்ந்து விடும். மேலும் இம்மாதிரி முடுக்கமுள்ள சுழல் உண்மையாக விருப்பின் ஹைட்ரஜன் நிறமாலையில் (Hydrogen Spectrum) தொடர் நிறமாலை (Continuous Spectrum) தான் காணப்பட வேண்டும். ஆனல் நாம் காண்பது குறிப்பான அலை நீளமுள்ள சில வரி நிறமாலை (line spectra) தான். இக் குறையை நீக்க நீல்ஸ் போர் (Niels Bohr) என்னும் விஞ்ஞானி மாக்ஸ் பிளாங்க்கின் (Max Planck) குவாண்டம் கொள்கையை வெளி எலெக்ட்ரான்கள் அமைப்புக்குப் பயன்படுத்திக் கீழ்வரும் அடிக்கோள்களை (postulates) வெளியிட்டார் :—

1. அணுவின் எலெக்ட்ரான்கள் யாவும் வரையறுக்கப்பட்ட உட்கருவின் புறமுள்ள சுற்றுப்பாதையில் (orbit) சுற்றுகின்றன. ஒரே ஆற்றலும் ஆழமும் கொண்ட பல சுற்றுப் பாதைகளைக் கொண்டதற்குக் கூடு எனப் பெயர். இந்தச் சுற்றுப் பாதையின் கோண உந்தம் (angular momentum) $\frac{nh}{2\pi}$ ஆகும். [n-என்பது முழு எண் 1, 2, 3... h என்பது பிளாங்க் மாறிலி (Planck's Constant)]

2. சுற்றுப் பாதையில் சுற்றும்போது எலெக்ட்ரானின் ஆற்றலை வெளிவிடுவதோ ஏற்பதோ கிடையாது.

3. முதலாவது கூட்டில் ($n=1$) சுற்றும் போது எலெக்ட்ரா னின் ஆற்றல் மிகக் குறைவு.

4. எலெக்ட்ரான் ஒரு சுற்றுப் பாதையிலிருந்து மற்றொரு சுற்றுப் பாதைக்குத் தாவும்போதுதான் ஆற்றல் இழப்போ ஏற்போ நடைபெறுகிறது.

5. கிளர்ச்சி நிலையில் (Excited state) உள்ள எலெக்ட்ரான் எப்பொழுதும் அடி நிலைக்கு (ground state) வர எத்தனிக்கிறது.

குவாண்டம் விதியின் (Quantum rule) படி உள்வெளிக் கூடுகளின் ஆற்றல்களையும் வெளிவிடு நிறமாலையின் (Emission

spectrum) அதிர்வெண்ணையும் (frequency) இணைக்கும் சமன்பாடு கீழ்வருமாறு ;—

E வெளிக் கூடு — E உள் கூடு $= \triangle E = h\gamma$

h = பிளான்க் மாறிலி $6.63 = 10^{-27}$ எர்க் விநாடி

γ = நிறமாலையின் அதிர்வெண்

எலெக்ட்ரான் சுற்றுப்பாதையின் (அல்லது கூடு) ஆரம் (r) :— எலெக்ட்ரான் சுற்றுப் பாதையின் கோண உந்தம்

$$= mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad —(1)$$

எலெக்ட்ரானுக்கும் உட்கருவுக்குமுள்ள நிலை

மின்னியல் (electro static attraction) இழுப்பு விசை = மையநாடு விசை (centripetal force) $= \frac{ze^2}{r^2}$

சுழற்சியால் உண்டான (centrifugal force) மைய விடுப்பு விசை $= \frac{mv^2}{r}$

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{ze^2}{r^2} \quad —(2)$$

(2) ஐ (1) ஆல் வகுத்தால்

$$v = \frac{ze^2\, 2\pi}{nh} \quad —(3)$$

(3) ஐ (1)ல் பதிலீடு செய்தால்

$$\frac{ze^2\, 2\pi mr}{nh} = \frac{nh}{2\pi}$$

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2} \times \frac{1}{ze^2 m}$$

e = எலெக்ட்ரானின் மின்சுமை. ஹைட்ரஜன் அணுவில் $z = 1$. எலெக்ட்ரானின் நிறை $= 9 \times 10^{-28}$ கிராம் முதற் கூட்டில் $n - 1$.

∴ முதல் கூட்டின் ஆரம்

$$= \frac{(6{\cdot}63 \times 10^{-27})^2}{4 \times (3{\cdot}14)^2 \times 9 \times 10^{-28} \times (4{\cdot}8 \times 10^{-10})^2}$$

$$= 0{\cdot}53 \times 10^{-8} \text{ செ.மீ}$$

சுற்றுப்பாதையில் சுற்றும் எலெக்ட்ரானின் ஆற்றல்:—இவ்வாற்றல் நிலையாற்றலேயும் (potential energy) இயக்க ஆற்றலேயும் (kinetic energy) கொண்டது.

$$E_n = \frac{1}{2} m v_n^2 + \left(\frac{-ze^2}{r_n}\right)$$

இயக்க ஆற்றல் நிலை ஆற்றல்

மேலே (2) ஆவது சமன்பாட்டின்படி

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{ze^2}{r^2}$$

$$\therefore E_n = \frac{1}{2}\frac{ze^2}{r_n} - \frac{ze^2}{r_n} = -\frac{ze^2}{2r_n}$$

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2 ze^2 m}$$

$$E_n = -\frac{ze^2}{2} \times \frac{4\pi^2 ze^2 m}{n^2h^2} = \frac{-2\pi^2 me^4 z^2}{n^2h^2} \quad -(4)$$

ஹைட்ரஜனின் முதல் சுற்றுப்பாதையின் $n = 1$

ஹைட்ரஜனின் அணு எண் $Z = 1$

ஆகையால் $E = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} = -2.18 \times 10^{-11}$ எர்க்.

இதுவே ஹைட்ரஜனின் அடிநிலை எலெக்ட்ரானின் ஆற்றலாகும்.

ஹைட்ரஜனின் வெளிவிடு நிறமாலையின் அதிர்வெண் :— ஹைட்ரஜன் அணுவின் வெளிக்கூட்டின் சுற்றுப்பாதையான y-யிலிருந்து உள்கூடு சுற்றுப்பாதையான x-க்கு தாவுகிறதெனக் கொண்டால்

$$Ey - Ex = h\nu$$

(4) ஆவது சமன் பாட்டின்படி

$$-\frac{2\cdot18 \times 10^{-11}}{y^2} - \frac{(-2.18 \times 10^{-11})}{x^2} = h\nu$$

$$\nu = \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{y^2}\right)\frac{2\cdot18 \times 10^{-11}}{6\cdot63 \times 10^{-27}} \quad -(5)$$

$$= 3\cdot29 \times 10^{15}\left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{y^2}\right)$$ சுற்றுகள் (Cycles) / செகண்ட்

போர் கொள்கையானது ஹைட்ரஜன் நிறமாலையின் பல்வேறு

வரிகளின் அதிர்வெண்களுக்கு விளக்கம் தந்தது. சோதனை வாயிலாகக் கிடைத்த ரிட்பர்க் மாறிலியின் (Rydberg's Constant) மதிப்பும் போர் கொள்கையின் வாயிலாக வருவித்த அதே மாறிலியின் மதிப்பும் ஒன்றாக இருந்தது. தனிமங்களின் வெளிவிடு நிறமாலைக்கும் உட்கவர் நிறமாலைக்கும் (Absorption Spectra) தகுந்த விளக்கம் தந்தது. எல்லாவற்றிற்கும் மேலாக அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை விளக்க முதன்மை குவாண்டம் எண்ணை (Principal Quantum Number) எலெக்ட்ரான் கூட்டிற்குப் பயன்படுத்தலாம் என்பதாகும். இவையாவும் போர் கொள்கையின் வெற்றிக்கு எடுத்துக்காட்டாக விருப்பினும் அதனால் ஹைட்ரஜன் போலல்லாத மற்ற அணுக்களின் நிறமாலைகளுக்குச் சரியான விளக்கம் தர முடியவில்லை. ஹைட்ரஜன் வரி நிறமாலையே பல நெருங்கிய கோடுகளாலானது எனப் பின் தெரியவந்தது. சீமன்விளைவு (Zeeman effect), ஸ்டார்க் விளைவு (Stark effect) என்னும் விளைவுகளில் நிறமாலையின் வரிகள் மின்புலத்தாலும் நிலை மின்புலத்தாலும் முறையே பிளவுபட்டதாகக் காணப்பட்டன. இதிலிருந்து போர் கொடுத்த வரையறுக்கப்பட்ட எலெக்ட்ரான் கூடுகளைத் தவிர மற்ற ஆற்றல் கூடுகளும் உள என்பது தெரியவருகிறது.

சாமர்ஃபெல்டின் (Sommerfeld) விளக்கம்

மேலே கூறப்பட்ட சீமன் விளைவு, ஸ்டார்க் விளைவுகளை போர் கொள்கையின் உதவியால் விளக்க முடிய வில்லையாதலால், சாமர்ஃபெல்ட் என்ற விஞ்ஞானி எலெக்ட்ரான்களின் வட்ட சுற்றுப்பாதைக்குப் பதிலாக நீள் வளைய சுற்றுப்பாதையை (elliptical orbit) புகுத்தினார். இச் சுற்றுப்பாதையில் ஆரமும், கோணஉந்தமும் மாறுகின்றன. இதற்கு இரு குவாண்டம் எண்கள் தேவைப்படுகிறது.

$$n = n_\phi + n_r$$

கோண உந்தம் (angular momentum) $= n_\phi \frac{h}{2\pi}$

n - போர் கொள்கையின் குவாண்டம் எண்
அல்லது
பிரதம குவாண்டம் எண்,

n_ϕ — கோணஉந்த குவாண்டம் எண் (azimuthal quantum number)

n_r — ஆரகுவாண்டம் எண் (radial quantum number)

போர் கொள்கையில் ஒரு குவாண்டம் எண் இருந்தவிடத்தில் இவ்விளக்கப்படி பல குவாண்டம் எண்கள் புகுத்தப்பட்டிருக்கின்றன.

எடுத்துக்காட்டாக $n = 4$ என்றபோது

$n\phi$	4	3 2 1
n_r	0	1 2 3
	வட்ட சுற்றுப்பாதை	நீள் வளையச் சுற்றுப்பாதை

இச் சுற்றுப்பாதைகள் யாவும் ஒத்த ஆற்றலுடையவையாயினும் $n\phi$ க்கேற்ப மிகக் குறையளவில் ஆற்றல் வேறுபாடு கொண்டவையாகும்.

சீமன் விளைவுக்கு விளக்கம் தர '*m*' என்ற காந்த குவாண்டம் எண் (magnetic quantum number) புகுத்தப்பட்டது.

காந்தப்புலத்தின் திசையில் கோணஉந்தத்தின் பங்கு

$$P_z = \frac{mh}{2\pi}$$

போர்-சாமல்ஃபெல்ட் கொள்கைகளால் மூன்று குவாண்டம் எண்கள் ($n\phi$ n_r, m) புகுத்தப்பட்டாலும் ஹீலியம் போன்ற எளிய அணுவின் நிறமாலையைக்கூட முற்றிலும் விளக்க முடியவில்லை. குவாண்டம் எண் 'n' ம், கோண உந்த குவாண்டம் எண் 'l' ம் காந்த குவாண்டம் எண் 'm' ம் சோதனை உதவியில்லாமலேயே அலை இயக்கவியலில் கணித முக்கியத்துவம் பெற்றுவிட்டன.

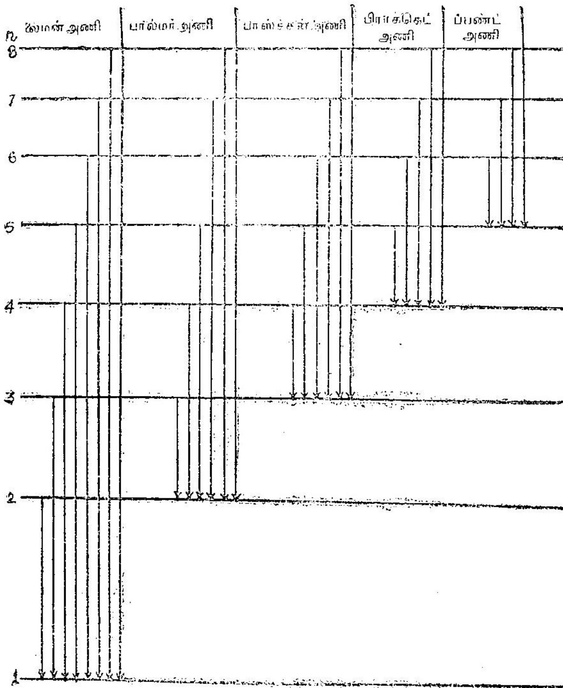
சுழற்சி (Spin) குவாண்டம் எண்

இதை ஜி. உகிலன்பெக் (G. Uhlenbeck) என்பவரும் எஸ். கூட்ஸ்மிட் (S. Goudsmit) என்பவரும் 1925-ம் ஆண்டில் புகுத்தினர். நிறமாலைக் கோடுகள் இரட்டைகளாகக் காணப்படுவதை விளக்கவே இக் குவாண்டம் எண் தேவைப்பட்டது. சுற்றுப்பாதையில் எலெக்ட்ரான் வரும்போது தன்னைத்தானே சுய அச்சுவில் சுழலுவதால் சுழற்சி கோண உந்தம் ஏற்படுகிறது. இது காந்தத் திருப்புத்திறனைக் (moment) கொடுக்கிறது. சுழற்சி கோண உந்தம் $= \pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ சுழற்சி குவாண்டம் எண் $+\frac{1}{2}$ அல்லது $-\frac{1}{2}$ ஆக விருக்கலாம்.

ஹைட்ரஜனின் நிறமாலை (Spectrum of hydrogen) :— ஹைட்ரஜனின் வெளிவிடு (Emission Spectra) நிறமாலை சுலபமானதும் முக்கியமானதுமாகும். குறைந்த அழுத்தமுள்ள ஹைட்ரஜன் வாயுவின் வழியாக மின் இறக்கம் செய்து வெளிவரும் நிறமாலையைப் புற ஊதாப் (Ultra violet) பகுதியிலிருந்து புறச்சிவப்புப் (infra red) பகுதிவரை நன்கு ஆய்வு நடத்தி இருக்கிறார்கள். முதலில் ஆராயப்பட்டது கண்ணுறும் பகுதி (Visible Spectrum)யிலுள்ள பால்மர் தொடர் (Balmer) ஆகும்.

$$\frac{1}{\text{அலை நீளம் (Wave length)}} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\text{அலை எண்}}{\text{(Wave Number)}\ \bar{\nu}}$$

பால்மர் என்னும் விஞ்ஞானி 1885-ல் வரி நிறமாலையின் (Spectra line) அலை எண்ணை



ஹைட்ரஜ அணுவின் வெளிவிடு நிறமாலை

படம் 1.6

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$ என்னும் பொதுச் சமன்பாட்டால்

உணர்த்தலாம் என்று தெரிவித்தார். n_2 என்பது 3,4,5 என்னும் முழு எண்ணுகும். n_1 இரண்டாகும். R என்னும் மாறிலி ரிட்பர்க் மாறிலி (Rydbergs Constant) என்று அழைக்கப்பட்டது. இதன் மதிப்பு 109677·76; n_2 அதிகமாக அதிகமாக நிறமாலையின் வரிகள் நெருங்குகின்றன. பால்மர் தொடர் சமன்பாட்டை வைத்துக் கொண்டு ரிட்ஸ் (Ritz) என்பவர் ரிட்ஸ் சேர்க்கைத் தத்துவம் (Ritz Combination Principle) என்னும் தத்துவத்தை வெளியிட்டார். இதன்படி எந்த வரிநிறமாலையின் அலை எண்ணையும் இரண்டு எண்ணைச் சம்பந்தப்படுத்தி வருவிக்கலாம். இதில் ஓர் எண் மாருதது ; மற்றொரு எண் மாறும் தன்மையது.

அவரது தத்துவம் :

$$\bar{\gamma} = R\left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{y^2}\right) \qquad -(6)$$

R என்பது எல்லா நிறமாலைத் தொடருக்கும் மாறிலியாக இருப்பதைக் கண்டனர். மேலே கொடுத்திருக்கும் இதன் மதிப்பு நிறமாலைச் சோதனை வாயிலாக அலை எண்ணிலிருந்தும் வருவிக்கப்பட்டது. இந்த மதிப்புக் குவாண்டம் விதியின்படி சமன் பாடுலிருந்து (5) வருவிக்கப்பட்ட மதிப்பிற்குச் சமமாக இருக்கிறது. இது போர் கொள்கையின் வெற்றிக்கு ஓர் எடுத்துக் காட்டு.

(5) ஆவது சமன்பாட்டின்படி அதிர்வெண் γ

$$= 3{\cdot}29 \times 10^{15}\left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{\gamma^2}\right)$$

$$C\bar{\gamma} = \gamma;$$

$$3 \times 10^{10}\ \bar{\gamma} = \gamma \text{ அல்லது } \bar{\gamma} = \frac{\gamma}{3 \times 10^{10}}$$

$$\therefore\ \bar{\gamma} = \frac{3{\cdot}29 \times 10^{15}}{3 \times 10^{10}}\left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{y^2}\right)$$

$$R = \frac{3{\cdot}29}{3} = 10^5 = 109666{\cdot}7.$$

பால்மருக்குப்பின் டி. லைமன் (T. Lyman) என்பவர் புற ஊதாப் பகுதியில் ஒரு தொடரையும் எஃப். பாஸ்சன் (F. Paschen) எஃப் எஸ். பிராக்கெட் (F. S. Brached) ஏ. எச். ஃபண்டு (A. H. Pfund) என்னும் மூவரும் புறச்சிவப்புப்

பகுதியில் மூன்று தொடர்களையும் ஹைட்ரஜன் நிறமாலையில் கண்டார்கள். அவை கீழே முறைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன.

ஹைட்ரஜன் நிறமாலை

தொடர்கள்	n_1 (x)	n_2 (y)
லைமன்	1	2,3,4
பால்மர்	2	3,4,5
பாஸ்சன்	3	4,5,6
பிராக்கெட்	4	5,6,7
∴பண்டு	5	6

எலெக்ட்ரான் வோல்ட் :

அணுவாற்றலையும், உட்கருவாற்றலையும் எலெக்ட்ரான்-வோல்ட்-ev-அலகுகளில் எழுதுவது வழக்கம். ஒரு வோல்ட் அழுத்தத்தில் ஒரு அலகு எலெக்ட்ரான்- மின்சுமையை முடுக்கினால் அவ் எலெக்ட்ரான் சுமை ஏற்கும் ஆற்றலுக்கு இப் பெயர் சூட்டப்பட்டுள்ளது.

$$1 \text{ வோல்ட்} = \frac{1}{299.8} \text{ இ.எஸ்.யு}$$

$$1\ ev = \frac{4.803 \times 10^{-10}}{299.8} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ எர்க்.}$$

எலெக்ட்ரானை அணுவின் அடிநிலையிலிருந்து முழுவதுமாக நீக்கி அவ்வணுவை அயனியாக்கத் தேவைப்படும் ஆற்றலுக்கு **அயனியாதல் ஆற்றல்** (Ionization energy) அல்லது **அயனியாதல் மின்னழுத்தம்** (Ionization Potential) எனப் பெயர்.

ஹைட்ரஜன் அணுவின் அயனியாதல் ஆற்றல்

$$\bar{\gamma} = R\left(\frac{1}{{n_1}^2} - \frac{1}{{n_2}^2}\right)$$

ஆற்றலின் அடிநிலையை ஒன்று எனக் கொண்டால், எலெக்ட்ரானை அடிநிலையிலிருந்து 'n' என்ற எலெக்ட்ரான் சுற்றுப் பாதைக்குக் கொண்டுபோகத் தேவைப்படும் ஆற்றல்

$$E = Rhc\left(\frac{1}{1} - \frac{1}{n^2}\right)$$

எலெக்ட்ரானை அணுவிலிருந்து முழுவதுமாக நீக்கும்போது $n = \infty$

∴ ஹைட்ரஜனின் அயனியாதல் ஆற்றல்,

$$Ea = Rhc = \frac{109677.76 \times 6.63 \times 10^{-27} \times 2.998 \times 10^{-10}}{1.602 \times 10^{-12}}$$

$$= 13.60\ ev$$

இம்மதிப்பு நேராக அளக்கப்பட்ட ஹைட்ரஜனின் அயனியாதல ஆற்றலுக்கு ஒத்திருக்கிறது.

அலை இயக்க இயல் (Wave mechanics):- போர் குவாண்டம் கொள்கை தனிமங்களின் நிறமாலைகளும் அணுவின் அமைப்பிற்கும் சரியான விளக்கம்தரத் தவறி விட்டது. ஒளியின் குணங்களை ஆராயுங்கால் சில சமயங்களில் அலையின் தத்துவத்தைப் பிரதிபலிப்பது போலவும் வேறு சில சமயங்களில் துகள்களைக் கொண்ட தொடர் போலவும் நடந்து கொள்கிறது. உதாரணமாக ஒளிமின்விளைவில் (Photo electric effect) அதிக அதிர்வெண்ணுள்ள ஒளியால் உலோகத்தனிமத்தைத் தாக்கினால் எலெக்ட்ரான்கள் வெளிவருவதைக் காண்கிறோம். கதிர்வீசலின் செறிவு அதிகமாக அதிகமாக வெளிவரும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையும் அதிகமாகிறது. இதிலிருந்து ஒளிக்கற்றை சிறு சிறு துகள்களான போட்டான்களாலானது (Photon) என்றும் கொள்ளவேண்டியிருக்கிறது. இதுபோலவே எலெக்ட்ரான் புரோட்டான் அணு போன்ற மிகச்சிறிய துகள்கள் அதிவேகமாகச் செல்லும்பொழுது அலையின் குணங்களையும் பெறலாம். அலையைப் போல் விளிம்பு விளைவைக் (Diffraction) கொடுக்கலாம். அதற்கான அலைநீளம், அலைஅதிர்வெண், வீச்சு (Amplitude) முதலியவைகளைப் பெற்றிருக்கலாம். எலெக்ட்ரானின் இருவகைத தன்மையை (துகள், அலை) முதன் முதலில் 1924-ஆம் ஆண்டில் விளக்கியவர் எல். டி. பிராக்ளி (L. de Broglie) ஆவார். இப்புதுக் கொள்கையின்படி அணுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான் ஆற்றல் மட்டத்தைக் குவாண்டம் எண்கள் மூலமாகச் சுலபமாக விளக்கலாம்.

டி. பிராக்ளி சார்பு (de Broglie relationship) : ஓர் இயங்கு துகளின் உந்தம் (Momentum) அதன் அலை நீளததிற்கு எதிர் மறை விகிதத்தில் இருக்கிறது. அதன் விகிதமாறிலி பிரான்க் மாறிலியான 'h' ஆகும்.

$$\underset{\text{அலைநீளம்}}{\lambda} = \frac{h}{mv} \qquad \begin{aligned} m &= \text{நிறை} \\ v &= \text{திசைவேகம்} \end{aligned}$$

இந்தச் சார்பின்படி எலெக்ட்ரான்களின் வேகத்தை மாற்றி அதன் அலைநீளத்தை வேறுபடச் செய்யலாம். e மின் சுமையுள்ள எலெக்ட்ரான் V-மின் அழுத்தத்தில் செல்லுமானல் அதன் இயக்க ஆற்றல் Ve ஆகும்.

$$Ve = \frac{1}{2} mv^2$$

$$v = \sqrt{\frac{2\ Ve}{m}}$$

$$\therefore \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2\ Ve\ m}}$$

கணக்கு : 15,000 வோல்ட் மின் அழுத்தத்தில் ஒரு எலெக்ட்ரானை இயக்கினுல் அதன் அலைநீளம் என்ன ?

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\ Vem}} = \frac{6{\cdot}63 \times 10^{-37}}{\sqrt{2 \times \frac{15,000}{300} \times 4{\cdot}8 \times 10^{-10} \times 9{\cdot}1 \times 10^{-28}}}$$

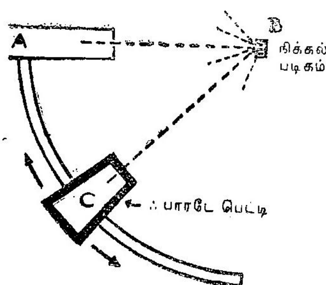
$= 1 \times 10^{-9}$ செ.மீ. $= 0.1$ A ^{10}

$m = 9{\cdot}1 \times 10^{-28}$ கிராம்,

$e = 4{\cdot}8 \times 10^{-10}$ இ. எஸ். யு.

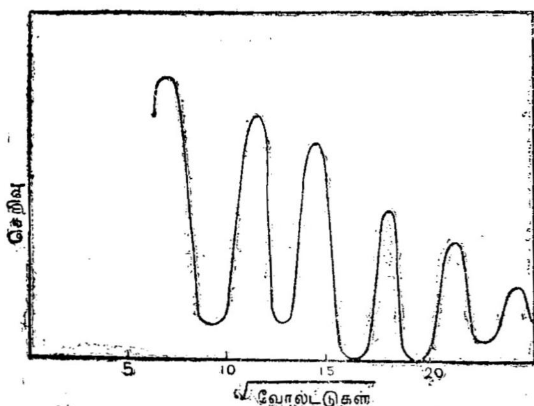
15,000 வோல்ட் $= \frac{15,000}{300}$ இ. எஸ். யு.

சி. ஜே. டேவிசன் (C. J. Davission) எல். எச். ஜெர்மர் (L. H. Germer) சோதனை :-படத்தில் (1-7) இவர்களின் சோதனை காட்டப்பட்டுள்ளது. இச் சோதனைத் துகள்களின் இரு வகைத் தன்மைகளையும் ஐயமற விளக்கிற்று. காய்ச்சப்பட்ட A என்னும் டங்ஸ்டன் மின்னிழை (Tungsten filament) எலெக்ட்ரான்களை வெளிவிடுகிறது. இது குறிப்பிட்ட மின் அழுத்தத்தில் வெளிவரச் செய்யப்படுகிறது. B என்பது நிக்கல் உலோகத்தின் படிகம். C என்னும் ஃபாரடே பெட்டிக்குள் எலெக்ட்ரான் அலைகள் B-யால் எதிரொளிக்கப்பட்டு (Reflection) வருகிறது. கால்வனுமீட்டர் ஒன்று C-யுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. எலெக்ட்ரான் கற்றையின் படுகோணத்தை மாருமல் வைத்துக்கொண்டு மின் அழுத்தம் மாற்றப் பட்டது. இதனுல் வெவ்வேறு அலைநீளமுள்ள எலெக்ட்ரான் கற்றை படிகத்தின் மேல் விழ ஏதுவாயிற்று. கால்வனுமீட்டர் காட்சிப்பதிவிலிருந்து (Reading) எதிரொளி எலெக்ட்ரான்



எலெக்டரான் அலைநீளம் அளத்தல்
படம் 1-7

கற்றைகள் அலைத்தன்மையுடையவை என நிரூபிக்கப்பட்டது.



மின் அழுத்தமும் எலெக்ட்ரான் விளிம்பு விளைவின் செறிவும்

படம் 1-8

அலைத்தன்மைக்கும் துகள் தன்மைக்கும் உள்ள சம்பந்தம்-ஹைசன்பர்க் ஐயத்தத்துவம் (W-Heisenberg's uncertainty principle):—அலைக்கும் துகளுக்கும் உள்ள சம்பந்தம் எலெக்ட்ரானைப் பற்றியது மட்டுமன்று. ஒளி அலைகட்கும் அணுக்களுக்கும் புரோட்டான் போன்ற துகள்களுக்கும் பொருந்தும். எலெக்ட்ரானின் இடத்தைக் குறிக்க வேண்டுமானல் அதை ஒரு துகள் எனக் கொள்கிறோம். அதன் உந்தத்தை அளக்கவேண்டுமானல் அதை அலை எனக் கொள்கிறோம். இதைக் கொண்டு ஐசன்பர்க் தனது ஐயத் தத்துவத்தை வெளியிட்டார்.

'வேகமாக இயங்கும் (எலெக்ட்ரான் போன்ற) துகள்களின் இடத்தையும் வேகத்தையும் ஒரே சமயத்தில் கண்டுபிடிப்பது அசாத்தியமான காரியம்'.

$\triangle x$ என்பது எலெக்ட்ரானின் இடத்தைக் கண்டுபிடிக்க ஐயம் என்றும் $\triangle P$ என்பது அதன் உந்தத்தை அளக்க ஐயம் என்றும் எடுத்துக்கொண்டால்

$\triangle x \times \triangle P = h$ (பிளான்க் மாறிலி) எலெக்ட்ரானின் திசை வேகத்தை அளக்க வேண்டுமென்றல் $\triangle P$ மிகச் சிறிதாக்கப்பட வேண்டும். இதனல் $\triangle x$ அதிகமாகி எலெக்ட்ரான் இருக்கும் இடமே ஐயப்பாடாகி விடும். இதுபோல எலெக்ட்ரானின் இடத்தைக் கண்டுபிடிக்க வேண்டுமாகில் $\triangle x$ மிகச் சிறிதாகி

ΔP அதிகமாகி விடும். ஆகையால் எலெக்ட்ரானில் அலைத் தன்மை மறைந்து விடும்.

ஷ்ராடிங்கர் அலைச்சமன்பாடு (Shrodinger Wave equation) : இயங்கும் எலெக்ட்ரான் எவ்வாறு அலைத்தன்மையைப்பெறுகிறது என்பதைப் பார்த்தோம். ஆகையால் ஒளிஅலை, ஒலிஅலை போன்ற அலைகளுக்குப் பயன்படுத்தும் அலைச்சமன்பாட்டை இதற்கும் பயன்படுத்தலாம்.

$$\Psi = A \text{ சைன் } 2\pi \frac{x}{\lambda}$$

Ψ (ஸை)— அலையின் வீச்சு (amplitude)

A—மாறிலி; x— பெயர்ச்சி (displacement)

λ —அலைநீளம்

x— என்பதை அணுவின் உட்கருவிற்கும் எலெக்ட்ரானுக்குமுள்ள தூரம் என்று எடுத்துக்கொண்டால்

$$\frac{d\Psi}{dx} = A\frac{2\pi}{\lambda}\cos 2\pi \frac{x}{\lambda}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -A\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\sin 2\pi\frac{x}{\lambda} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi \qquad -(1)$$

இயக்கஆற்றல் (K.E.) $= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{m^2v^2}{m}$

டி பிராக்ளி சார்பின்படி

$$mv = \frac{h}{\lambda}$$

இயக்கஆற்றல் $= \frac{1}{2}\frac{h^2}{m\lambda^2}$

$$\therefore \frac{1}{\lambda^2} = \frac{2(K.E.)m}{h^2}$$

இயக்கஆற்றல் (K.E.) = மொத்த ஆற்றல் (E)

—நிலைஆற்றல் (P.E.)

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2m}{h^2}(E-P.E) \qquad -(2)$$

(2)ஆவது சமன்பாட்டை (1ல்) பதிலீடு செய்தால்

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2 m\Psi}{h^2}(E-P.E.)$$

x, y, z என்னும் மூன்று பரிமாணத்தில்

$$\frac{\delta^2\psi}{\delta x^2}+\frac{\delta^2\psi}{\delta y}+\frac{\delta^2\psi}{\delta z^2}=-\frac{8\pi^2 m\psi}{h^2}(E-P.E.)$$

$\frac{\delta^2\psi}{\delta x^2}+\frac{\delta^2\psi}{\delta y^2}+\frac{\delta^2\psi}{\delta z^2}$ என்பதை $\Delta^2\psi$

(Δ-ஐ 'டெல்' என்று அழைப்பர்)

$$\therefore \Delta^2\psi+\frac{8\pi^2 m\psi}{h^2}(E-P.E.)=0$$

இதுவே ஷ்ராடிங்கர் அலைச்சமன்பாடாகும்

ψ என்பது அலைச்சார்பு (Wave function or Eigen function) என அழைக்கப்படுகிறது. இது பழைய கொள்கையின் எலெக்ட்ரான் சுற்றுப்பாதைக்குச் சமமானது. ஆகையால் எலெக்ட்ரான் அலைச்சார்பை ஆர்பிட்டல் (Orbital) அல்லது ஆர்பிட்டல் அலைச் சார்பு (orbital Wave function) என்று அழைக்கப் படுகிறது. அலைச் சமன்பாடு எலெக்ட்ரானைக் குறிப்பிட்ட இடத்தில் காணும் தன்மையை விளக்குகிறது.

ஒளிஅலையிலும் ஒலிஅலையிலும் வீச்சின் வர்க்கம் ஒளி அல்லது ஒலியின் செறிவைக் (intensity) காட்டுகிறது. அது போலவே ψ^2 என்பது குறிப்பிட்ட இடத்தில் எலெக்ட்ரானின் மின்சுமையைக் காட்டுகிறது. அலை இயக்க இயலின் படி (wave mechanics) உட்கருவைச் சுற்றியுள்ள எலெக்ட்ரான் மின் மேகத்தைப்போல் பரப்பப்பட்டிருக்கிறது. அதன் அடர்வு இடத்திற்கு இடம் மாறுந்தன்மையது. போர் கொள்கையின்படி வரையறுக்கப்பட்ட எலெக்ட்ரான் கூடுகளிலேதான் எலெக்ட்ரான்கள் சுற்றமுடியும். இது அலை இயக்க இயலின் (wave mechanics) கொள்கைக்கு முரணானது.

ஆர்பிட்டல் (orbital): ஹைட்ரஜன் அணுவை எடுத்துக் கொண்டால் அதிலுள்ளது ஒரே எலெக்ட்ரான். இது உட்கருவைச் சுற்றி அலைவு (oscillate) கொண்டு நெருங்கியும் விலகியும் சென்றுகொண்டு எலெக்ட்ரான் மேகத்திற்கு ஒப்பான ஒரு நிலையைத் தோற்றுவிக்கிறது. அது படத்தில் (படம் 1.9) காட்டியுள்ளபடி ஒரு கோளத்தின் பருமனில் பரவி இருக்கிறது. வரைகோட்டில் காட்டியுள்ளபடி 0.53A° தூரத்தில் எலெக்ட்ரான் அதிகமாகக் காணப்படுகிறது. அதாவது 0.53A° ஆரமுள்ள கூட்டின் மேற்பரப்பில் எலெக்ட்ரான் செறிவு அதிகம். இதை ஆர்பிட்டல் என்று அலைஇயக்கவியலில் அழைக்கிறோம்.

குவாண்டம் எண்கள் போர் கொள்கையில் அனுமானமாக (arbitrary) புகுத்தப்பட்டது. அலைஇயக்கவியலில் குவாண்டம்

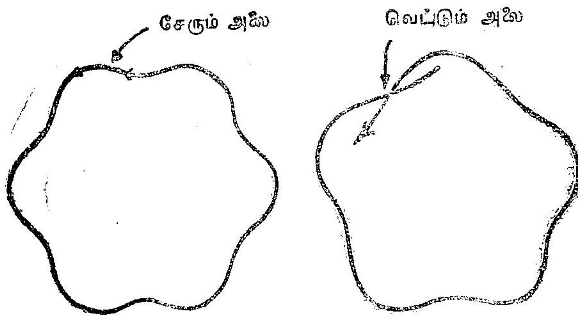
எண்கள் கணித முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவையாகி விட்டன. r என்பதைச் சுற்றுப்பாதையின் ஆரமாகக் கொண்டு இயங்கும் எலெக்ட்ரானின் அலைநீளம் λ என்று வைத்துக்கொண்டால்

$$2\pi r = n\lambda$$

டிபிராக்ளி சார்பின்படி $\lambda = \dfrac{h}{mv}$

$2\pi r = \dfrac{nh}{mv}$ அல்லது $mvr = \dfrac{nh}{2\pi}$

கோண உந்தத்திற்கு இந்த மதிப்பையே போர் அனுமான மாகக் கொடுத்திருந்தார். படத்திலிருந்து (1·9) சுற்றுப் பாதையின் சுற்றளவு அலை நீளத்தின் முழு மடங்கியாக விருந்



டி பிராக்ளின் எலெக்ட்ரான் அலைகள்

படம் 1.9

தால் அவ்வலைகள் அழியா. இம்மாதிரி அலைகளை நிலைஅலை கள் (Stationary Waves) என அழைப்பர்.

முதன்மைக் குவாண்டம் எண்ணுக்கு 'n' என்று பெயர். இது ஒரு முழு எண். துணைக் குவாண்டம் (l) எண், ஆர்பிட்டல் அல்லது ஆசிமுக்கல் (Orbital or azimuthal) குவாண்டம் எண் என்று அழைக்கப்படுகிறது. $n = 1$ என்றால் ஆர்பிட்டல்
குவாண்டம் எண் $l = 0$ மாத்தி ... உண்டு. இதை
S-ஆர்பிட்டல் என்று கூறுவர் ... ருந்தால் $l = 0$,
$l = 1$ என்று இரு ஆர்பிட்ட ... கள் உண்டு.
இதை s, p, ஆர்பிட்டல் என்ற ... து வழக்கம்.
$n = 3$ ஆனால் $l = 0$ (s), $l =$ ... (முதன்மை
குவாண்டம் எண் n— ஆனால் ... வாண்டம்
எண்கள் 0–விலிருந்து ($n-1$) வரைய ... என்று

'n' மோலுக்கு, $PV = nRT$

இதுவே **பொதுவாயுச்சமன்பாடு** (General gas equation). *எல்லா வாயுவும் எல்லா சூழ்நிலையிலும் இச் சமன்பாட்டின்படி நடப்பதில்லை. இச் சமன்பாட்டின்படி நடக்கும் வாயுவிற்கு* **இலட்சிய வாயு** (Ideal gas or perfect gas) எனப் பெயர்.

வாயுமாறிலி(R)யின் மதிப்பு :—இதை (*a*) லிட்டர் அட்மோஸ்ஃபியர் (Litre atmosphere), (*b*) எர்க், (*c*) ஜொல் (Joule), (*d*) கலோரி (Caloric) என்னும் அலகுகளில் எழுதலாம். (*a*) அழுத்தத்தை வாயு மண்டல அழுத்தத்திலும் (atmosphere) கனஅளவை லிட்டரிலும் அளக்கும்பொழுது R-லிட்டர் அட்மோஸ்ஃபியரில் கிடைக்கும் ஒரு மோலுக்கு $R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \times 22{\cdot}4}{273}$

$= 0{\cdot}0821$ லிட்டர்—அட்மோஸ்பியர் T^{-1} மோல்$^{-1}$ ஒரு மோல் வாயு 0°C (*அல்லது 273 தனி வெப்பநிலை)யிலும் 1 வா.ம. அ.விலும்* 22·4 லீ. கனஅளவு உடையது.

(*b*) அழுத்தத்தைச் சதுர செ.மீ.க்கு டைன் (Dyne) என்னும் அலகிலும் கனஅளவைக் கன செ.மீ. அலகிலும் அளந்தால் வாயு மாறிலியின் மதிப்பு எர்கு (Erg)வில் கிடைக்கும்.

ஒரு மோலுக்கு $R = \frac{PV}{T}$

$T = 273°$A*யிலும்* P *ஒரு வா.ம.அ.* ($76 \times 13{\cdot}6 \times 981$ *டைன்*) னிலும் இருக்கும்போது $V = 22{,}400$ க.செ.மீ. ரச மட்டம் 76 செ.மீ.; ரச அடர்த்தி 13·6; புவிஈர்ப்புவிசை = 981 செ.மீ./செகண்ட்/செகண்ட்.

$$\therefore R = \frac{76 \times 13{\cdot}6 \times 981 \times 22{,}400}{273}$$

$= 8{\cdot}3 \times 10^7$ எர்கு, தனி வெப்பநிலை$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

(*c*) ஜொல் $= 10^7$ எர்க்

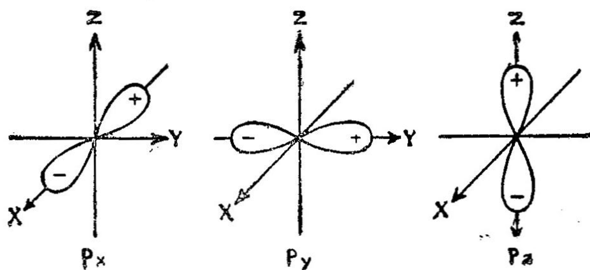
$\therefore R = 8{\cdot}3$ ஜொல்கள் தனி வெப்பநிலை$^{-1}$ மோல்$^{-1}$

(*d*) ஒரு கலோரி என்பது 4·18 ஜொலுக்கு வெப்பத்தின் எந்திர ஆற்றல் இணைமாற்று (Mechanical equivalent of heat)ப்படி சமமாகும்.

$R = \frac{8{\cdot}3}{4{\cdot}18} = 1{\cdot}987$ கலோரி/டிக்ரி தனி வெப்பநிலை/மோல்

இதைத் தோராயமாக $R = 2$ கலோரி என்று எடுத்துக்கொள்ளப் படுகிறது.

ஆர்பிட்டல் குவாண்டம் எண்கள் உண்டு. இவைகளை s, p, d ஆர்பிட்டல்கள் என அழைப்பர். n = 4 ஆக இருந்தால் $l=0$ (s), $l = 1$ (p), $l = 2$ (d), $l = 3$ (f) என நான்கு ஆர்பிட்டல்கள் உண்டு. n-அதிகமாக அதிகமாக S-ன் வடிவம் பெரியதாகும். ஆனால் எல்லா S-ஆர்பிட்டல்களும் கோள வடிவுடை யவையே. p-ஆர்பிட்டல்கள். மூன்று டம்பெல்களை (dumbbells) ஒன்றுக்கொன்று செங்கோணத்தில் வைத்திருப்பது போன்ற வடிவுடையவை. இவை மூன்றையும் முறையே px, py, pz என்று அழைப்பது வழக்கம். படத்தில் (படம் 1.10) காட்டிய மடல் வடிவங்களுக்கு நடுவில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி பூஜ்யமாகக் கொண்ட தளம் ஒன்று உண்டு. இதற்கு அதிர்விலாத்தளம் (Nodal plane) எனப்பெயர். d-ஆர்பிட்டலின் வடிவம் சற்றுச் சிக்கலானது s,p,d என்னும் மூன்று ஆர்பிட்டல்களிலும் எலெக்ட்ரான் பரவியுள்ள வடிவமைப்பே கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.



2 p. ஆர்பிட்டல்களின் வடிவம்

படம் 1.10

அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

மோஸ்லியின் கண்டுபிடிப்பின்படி ஒரு தனிமத்திலிருந்து அடுத்த தனிமத்திற்குச் செல்லும் போது அணுவின் உட்கருவில் ஒரு புரோட்டான் அதிகமாகிறது. அதற்கேற்ப வெளி எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கையிலும் ஒன்று கூடும். உட்கருவில் நியூட்ரான்கள் எண்ணிக்கையும் கூடலாம். தனிம அணுக்களின் ஆர்பிட்டல்களில் எலெக்ட்ரான்கள் எவ்வாறு நிரம்புகின்றன என்பதைக் கீழே கவனிப்போ

கிளர்ச்சிய அணுவின் எலெக்ட்ரான்கள்
கீழ்மட்ட ஆ ...ல்களில் இருக்கும். அப்பொழுது
அவைகள் க வலுவாக இணைக்கப்பட்டிருக்கும்.
ஒரு பிரச எண்ணின் கீழிருக்கும் பல்வேறு

ஆர்பிட்டல்களை எடுத்துக்கொண்டால். s-ஆர்பிட்டல் மிகக் குறைந்த ஆற்றலையும், p-ஆர்பிட்டல் சற்று அதை விட அதிக ஆற்றலையும், d-ஆர்பிட்டல் p-யை விட அதிக ஆற்றலையும் பெற்றுள. p-ஆர்பிட்டலை px, py, pz என்று மூன்று திசைகளுக் கொப்பப் பிரிக்கலாம். இவை மூன்றும் சமஆற்றலுடையவை யென்று தெளிவுபடுத்த p-துணைக்கூடு மும்மை-மாறுமை (Three fold degeneracy) யைப் பெற்றிருக்கிறதென்பர்.

பாலியின் விலக்கல் தத்துவம் (Pauli's Exclusion Principle)

இதன்படி ஒரு அணுவிலுள்ள எந்த இரண்டு எலெக்ட்ரானும் n, l, m, s என்ற நான்கு குவாண்டம் எண்களையும் ஒரேமாதிரி யாகப் பெற்றிருக்க முடியாது.

காட்டாக n = 1 என்றிருக்கும் போது l-ன் மதிப்பு (n — 1) ஆகும். அதாவது பூஜ்யம், s என்ற ஆர்பிட்டல் மாத்திரமே உண்டு என்பது பொருள். அதில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களுக்கு மேலிருக்க முடியாது. அவையிரண்டும் சுழற்சி குவாண்டம் எண் $+\frac{1}{2}$ம் $-\frac{1}{2}$ம் உடையவை, அதாவது. ஒன்றுக்கொன்று எதிர்ப் புறமாகச் சுழலுபவை.

n = 2 என்றிருக்கும்போது l-ன் மதிப்பு 0, 1 ஆகவிருக்கும். அதாவது s, p என்று இரு ஆர்பிட்டல்களிருக்கும். s-ல் முன் கூறியது போல் 2 எலெக்ட்ரான்களுக்கு மேலிருக்க முடியாது. l = 1 என்ற மதிப்புடையது p-ஆர்பிட்டல். இதற்கு 'm' என்ற காந்தக் குவாண்டம் எண்ணின் மதிப்பு — 1, 0, +1 ஆகும். இவை ஒவ்வொன்றுக்கும் தக்கவாறு எதிர்சுழற்சியுடைய இரு எலெக்ட்ரான்கள் உண்டு. ஆகையால் p-ஆர்பிட்டல் மொத்தம் 6 எலெக்ட்ரான்கள் தானிருக்க முடியும். இதைக் கீழே வரிசைப் படுத்திக் காணலாம்.

n மதிப்பு →	2	2	2	2	2	2	2	2
l மதிப்பு →	0	0	1	1	1	1	1	1
m மதிப்பு →	0	0	−1	−1	0	0	+1	+1
s மதிப்பு →	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

lன் மதிப்பு 0, 1, 2, 3, 4, 5 என்பதற்கு முறையே s, p, d, f, g, h என்ற பெயர்கள் ஆர்பிட்டல்களுக்குக் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

ஹுண்டு மேல்மட்ட பெருக்கவிதி (Hund's rule of maximum multiplicity)

ஒரே n, l, மதிப்பைக்கொண்ட துணைக் கூடுகளை எடுத்துக்கொள்வோமானால் எலெக்ட்ரான்கள் புகும்போது ஒரே ஆர்பிட்டலுள் நுழைவதில்லை. அம்மாதிரி நுழையும் எலெக்ட்ரான்கள் ஒரே திசையில் சுழலுபவையாகவுமிருக்கும். இது பாலியின் விலக்கல் தத்துவத்தை உறுதிப்படுத்துகிறது. இதைப் போரானிலிருந்து நியான் வரையில் கொடுத்துள்ள எலெக்ட்ரான் அமைப்பில் p-ஆர்பிட்டலில் காண்க.

தடுப்புவிதி (Screening Effect)

எலெக்ட்ரான் நிரப்புதலில் இது ஒரு முக்கிய விதியாகும். இதன்படி முற்றிலும்நிரப்பப்பட்ட கூடுகளிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் வெளி எலெக்ட்ரான்களை உட்கரு ஈர்க்காமல் தடுக்கின்றன.

	B	C	N	O	F	Ne
	$1s^2 2s^2 2p$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$
1s	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)
2s	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↑↓)	(↓↑)
2p	(↑)( )( )	(↑)(↑)( )	(↑)(↑)(↑)	(↑↓)(↑)(↑)	(↑↓)(↑↓)(↑)	(↑↓)(↑↓)(↑↓)

அதிக எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட தனிம அணுக்களின் ஆர்பிட்டல்கள் நிரம்பும்போது ஆற்றல் குறைவான ஆர்பிட்டல் முதலிலும், ஆற்றல் மிகையானது பின்பும் நிரப்பப்படுகின்றது. ஆர்பிட்டல்கள் நிரப்பும் வரிசை 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p முதலியனவாகும்.

ஹைட்ரஜனிலிருந்து ஆரம்பித்து ஆவர்த்தன அட்டவணையின் ஒவ்வொரு தனிம வரிசையிலும் எவ்வாறு எலெக்ட்ரான் நிரம்புகிறதென்பதைக் கவனிப்போம்.

ஹைட்ரஜனில் $n=1$ $l=0$. அதாவது 1s ஆர்பிட்டல் மாத்திரமேயுள்ளது. முதலிலுள்ள எண் 'n' யைக் குறிக்கிறது. இவ்வார்பிட்டலில் ஓர் எலெக்ட்ரான் மாத்திரமேயுள்ளது. ஆனால் s ஆர்பிட்டல் இரு எலெக்ட்ரான்களைக் கொள்ளக் கூடியது. இரு எலெக்ட்ரான்களும் நிரம்பியபோது ஹீலியம் தோன்றுகிறது. அதன் அமைப்பு $1s^2$ ஆகும். இப்பொழுது $n=1$ என்ற K-கூடு நிரம்பி விடுகிறது.

அடுத்த அணுவான லித்தியத்தில் n = 1 என்ற கூட்டுடன் n = 2 என்ற கூடுமிருக்கிறது. 2s ஆர்பிட்டலில் ஓர் எலெக்ட்ரான் மாத்திரமே கொண்டது லித்தியம். அதன் அமைப்பு $1s^2$ 2s ஆகும். அடுத்த பெரில்லியத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2$ $2s^2$ $2s^2$ ஆர்பிட்டல் நிரம்பி விட்டது. பிறகு போரானிலிருந்து 2p ஆர்பிட்டல் நிரம்ப ஆரம்பித்து நியானில் முடிகிறது. p-ன் கொள்ளளவு 6 எலெக்ட்ரான்களாகும். நியானின் (அணு எண் 10) அமைப்பு $1s^2, 2s^2, 2p^6$. இதில் முதலிரண்டு பிரதான கூடுகளும் நிரம்பியுள்ளன (2,8).

ஆவர்த்தன அட்டவணையின் அடுத்த வரிசையின் முதல் தனிமமான சோடியத்தில் அமைப்பில் n = 1, n = 2, என்ற கூடுகளுடன் n = 3 என்ற கூடும் ஆரம்பமாகிறது. n = 3 என்ற கூட்டிற்கு l-ன் மதிப்பு 0,1,2 (s,p,d முறையே) ஆகும். சோடியத்தின் அமைப்பு $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ 3s. அடுத்த தனிமமான மெக்னீசியத்தில் 3s கூடு $3s^2$வாக நிரம்புகிறது. அடுத்த தனிமமான அலுமினியத்தில் p-ஆர்பிட்டல் நிரம்ப ஆரம்பித்து ஆர்கானில் முடிவடைகிறது. ஆர்கான் (அணு எண் 18) அமைப்பு $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$. 3d ஆர்பிட்டல் காலியாகவே இருக்கிறது.

அடுத்த வரிசையின் முதல் தனிமமான பொட்டாசியத்தில் n = 1,2,3 (முறையே K,L,M) என்ற மூன்று கூடுகளுடன் n = 4 என்ற கூடும் ஆரம்பமாகிறது. இக்கூட்டிற்கு l-ன் மதிப்பு 0,1,2,3 (s,p,d,f முறையே) ஆகவிருக்கலாம். பொட்டாசியத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ 4s. கால்சியத்தில் 4s என்ற ஆர்பிட்டல் $4s^2$வாக நிரம்புகிறது. அடுத்த தனிமமான ஸ்காண்டியம் அணுவில் எலெக்ட்ரான் 4p-ல் புகுவதில்லை. காலியாக உள்ள 3d ஆர்பிட்டலில் புகுகிறது. ஆகையால் ஸ்காண்டியத்தின் அமைப்பு $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ 3d $4s^2$. அடுத்தடுத்த தனிமங்களில் d ஆர்பிட்டல் மாத்திரமே நிரப்பப்பட்டு, அதன் கொள்ளளவான 10யை சின்க் தனிமம் (அணு எண் 30) அடைகிறது. அடுத்த தனிமமான காலியத்தில் எலெக்ட்ரான் 4p ஆர்பிட்டலில் புகுகிறது. கிரிப்டானில் (அணு எண் 36) 4p ஆர்பிட்டல் பூர்த்தியாகிறது. அதன் அமைப்பு $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^6$. நான்காவது கூட்டிலுள்ள மற்ற ஆர்பிட்டல்கள் காலியாகவுள்ளன.

அடுத்த வரிசையின் முதல் தனிமமான ருபிடியத்தில் n = 1, 2, 3, 4 (முறையே K,L,M,N) என்ற நான்கு கூடுகளுடன் n = 5 என்ற கூடும் ஆரம்பமாகிறது. ருபிடியத்தின் அமைப்பில் கிரிப்டான் அமைப்புடன் 5s எலெக்ட்ரானுமிருக்கிறது. அதன் அணு

எண் 37. அடுத்த தனிமமான ஸ்ட்ராண்டியத்தில் 5s கூடு பூர்த்தியாகி $5s^2$ ஆகிறது. பிறகு இட்ரியத்திலிருந்து 4d நிரம்ப ஆரம்பித்து காட்மியத்தில் முடிவடைகிறது. இதன் அணு எண் 48. சின்க்கின் கடைசி நான்கு ஆர்பிட்டல்கள் $3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$. காட்மியத்தின் கடைசி நான்கு ஆர்பிட்டல்கள் $4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2$. சின்க்கிற்கும் காட்மியத்திற்கும் எலெக்ட்ரானமைப்பிலுள்ள ஒற்றுமையை நோக்குக. இவ்விரண்டு தனிமங்களும் ஆவர்த்தன அட்டவணையின் ஒரே கொத்தியைச் சேர்ந்தவை. காட்மியத்தின் அடுத்த தனிமமான இண்டியத்திலிருந்து 5p ஆர்பிட்டல் நிரம்ப ஆரம்பித்து க்சினன் (அணு எண் 54) தனிமத்தில் முடிவடைகிறது.

ஆவர்த்தன அட்டவணையின் ஆறாவது வரிசையின் முதல் தனிமம் சீசியம். இத் தனிமத்தின் n = 6 என்ற கூடு ஆரம்பித்து 6s ஆர்பிட்டலில் எலெக்ட்ரான் புகுகிறது. பேரியத்தில் இவ்வார்பிட்டல் $6s^2$ ஆக முடிகிறது. அடுத்த தனிமமான லாந்தனத்தில் எலெக்ட்ரான் 5d ஆர்பிட்டலை அடைகிறது. இது அபூர்வ மண் உலோகத்தின் முதல் தனிமம். அதன் அணு எண் 57. அதற்கடுத்த தனிமமான சீசியத்தில் இரு எலெக்ட்ரான்கள் 4f ஆர்பிட்டலை அடைகின்றன, 5d ஆர்பிட்டலில் எலெக்ட்ரானே இல்லை. பிறகு அடுக்கடுத்த தனிமங்களில் எலெக்ட்ரான்கள் 4f ஆர்பிட்டலை நிரப்பி மறுபடியும் 5d ஆர்பிட்டலுக்கு ஓர் எலெக்ட்ரான் வந்தடைவது லுட்டீசியமாகும். இதுவே அபூர்வமண் உலோகத்தின் கடைசி தனிமம் (அணு எண் 71) லாந்தனத்திலிருந்து லுட்டீசியம் வரையிலுள்ள 15 தனிமங்களும் ஒரே மாதிரி பண்புடையவைகளாயிருப்பதற்குக் காரணம் உள் ஆர்பிட்டல்களில் எலெக்ட்ரான் நிரம்பும்போது தனிமப்பண்புகளில் அதிக மாற்ற மேற்படுவதில்லை.

லாந்தனம் $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d\ 6s^2$

லுட்டீசியம் $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}\ 5s^2\ 5p^6\ 6s^2$

ரேடானில் (அணு எண் 86) 5d ஆர்பிட்டலும் (கொள்ளளவு 10 எலெக்ட்ரான்கள்) 6p ஆர்பிட்டலும் நிரம்பியிருக்கின்றன.

கடைசி தனிம வரிசை ஃபிராங்கியத்தில் (அணு எண் 87) 7s ஆர்பிட்டலில் ஆரம்பிக்கிறது. அடுத்த தனிமத்தில் s ஆர்பிட்டல் $7s^2$ ஆக பூர்த்தியாகிறது. அதற்கடுத்த தனிமமான ஆக்டினியத்தில் (அணுஎண்89) 6d ஆர்பிட்டல் நிரம்ப ஆரம்பிக்கிறது. ஆக்டினியம் வரிசை தனிமங்களில் ஆக்டினியமே முதல்

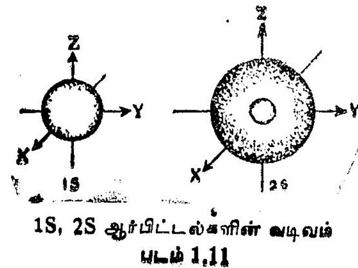
தனிமயாகும். இதன் கடைசி இரு ஆர்பிட்டல்கள் 6d $7s^2$ ஆகும். ஆக்டினியத்திற்கும் லாந்தனத்திற்கும் கடைசி இரு ஆர்பிட்டல் களிலுள்ள ஒற்றுமையைக் கவனிக்கவும். ஆக்டினியம் வரிசையின் கடைசித்தனிமத்தின் அணுஎண் 103. இதில் 5f கூடு (கொள்ளளவு 14) நிரம்பியிருக்கிறது. 104வது தனிமம் ஹாஃப்னியம் தனிமத்தை ஒத்திருக்க வேண்டுமென எதிர்பார்க்கப்படுகிறது. ஆக்டினியம் வரிசையைச் சேர்ந்த அநேக தனிமங்கள் செயற்கை யாகத் தயாரிக்கப்பட்டவை. ஒருசிலவே இயற்கையாகக் கிடைக்கப் பெற்றவை.

மந்த இரட்டை எலெக்ட்ரான் விளைவு (Inert electron pair): Zn, Cd, Hg என்னும் 3 தனிமங்களை எடுத்துக்கொண்டால் அவை களின் கடைசி ஆர்பிட்டல் முறையே 4s, 5s, 6s ஆகும். இவை ஒவ்வொன்றிலும் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் உள.

	அணு எண்	K	L	M	N	O	P
Zn	30	2,	8,	18,	2		
Cd	48	2,	8,	18,	18,	2	
Hg	80	2,	8,	18,	32,	18,	2

கடைசி ஆர்பிட்டலுக்கு முந்தையக் கூடுகள் (Shell) யாவும் நிரம்பியுள்ளன. கடைசி s. ஆர்பிட்டலிலுள்ள எலெக்ட்ரான் இரட்டையும மந்தத் தன்மையுள்ளதாக விருப்பதால் மூன்று தனிமங்களும் எளிதில் ஆவியாகக் கூடியவைகளாக உள. அதிலும் கடைசி உலோகமான மெர்குரி திரவமாகவும் மற்ற இரண்டையும்விட மிக எளிதில் ஆவியாகக்கூடியதாகவும் உள்ளது. கனமான தனிமத்தில் இரட்டை எலெக்ட்ரானின் மந்தத் தன்மை நன்ருகப் பிரதிபலிப்பதற்கு இது ஓர் எடுத்துக்காட்டு.

இதுபோல அயனிகளிலும் சில கடைசி ஆர்பிட்டலான s ஆர்பிட்டலில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களையுடையதாக வும் ஏனைய கூடுகள் நிரம்பி யுள்ளவைகளாகவும் உள. அவையாவன: இரட்டை இணைதிறன் உடைய Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+} என்னும் அயனி களை எடுத்துக் கொண்டால் அவைகளின் எலெக்ட்ரான் களின் அமைப்புக் கீழ் வரு மாறு:



1S, 2S ஆர்பிட்டல்களின் வடிவம்
படம் 1.11

Ge^{2+}	2,	8,	18,	2		
Sn^{2+}	2,	8,	18,	18,	2	
Pb^{2+}	2,	8,	18,	32,	18,	2

இந்த அமைப்பு முறையே Zn, Cd, Hg தனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை ஒத்திருக்கிறது. Pb^{4+} அயனியைவிட Pb^{2+} அயனி நிலையான தன்மையுடையது. ஆகையால்தான் லெட்-டை-ஆக்ஸைடு ஓர் ஆக்சிஜன் ஏற்றியாக வினை புரிகிறது. Ge^{2+} அயனி தோன்றுவதேயில்லை. Ge^{2+} அயனி நிலையற்றது.

ஃபஜான் விதி (Fajan's rule) :— ஹைட்ரஜன் அயனியானது ஹைட்ரஜன் குளோரைடு சேர்மத்திலுள்ள நேர்மின் அயனியாகும். இது மிகச் சிறியதாகவிருப்பதால் குளோரின் அயனியைத் தன்னிடம் வலுவுடன் இழுத்து ஹைட்ரஜன் குளோரைடை ஒரு சம வலுப்பிணைப்புச் சேர்மமாக மாற்றிவிடுகிறது. நீரில் கரைத்த பிறகே (நீர், மின் கடத்தாப் பொருள் மாறிலி (Dielectric Constant) அதிகமுள்ள, திரவம்) மின் வலுப்பிணைப்புச் சமவலுப் பிணைப்பாக மாறாமல் தடுக்கப்படுகிறது. நேர்மின் அயனியின் மின்சுமை அதிகமாக விருப்பின் தான் உருவத்தில் பெரியதாக விருந்தால் மட்டுமே அதன் மின் வலுப்பிணைப்பைச் சமவலுப் பிணைப்பாக மாறாமல் தடுக்கலாம். $BeCl_2$ ஓர் அயனிச் சேர்மமாகவும் $BeCl_2$ மற்றகுளோரைடுகளுடன் ஒப்பிடுகையில் அரிதில் மின்கடத்தியாகவும் இருப்பதற்கு இதுவே காரணம். இதற்கு எதிர்மாறாக எதிர்மின் அயனி பெரியதாக விருந்தால் எலெக்ட்ரான் சுற்றுப்பாதையின் உருவ இழப்புச் சுலபமாகி மின் வலுப் பிணைப்பு சமவலுப்பிணைப்பாக மாற ஏதுவாகிறது. அதாவது அயனியாகத் தோன்ற இடையூறாக விருக்கிறது. ஆகையால் எதிர்மின் அயனி அயனித் தன்மையைப் பாதுகாக்கச் சிறியதாக இருக்க வேண்டும்.

ஆவர்த்தன அட்டவணையில் காணப்படும் மூலைவிட்ட உறவு (Diagonal relationship)க்கு ஃபஜான் விதியும் ஒரு காரணமாகும்.

வினாக்கள்

1. அணுவின் அமைப்பை விவரி. அவ்வமைப்பு எவ்வாறு இணைதிறனை விளக்குகிறது ?

2. ருதர்ஃபோர்டுவின் அணுக்கொள்கைக்கும் பிற்றைய அணுக்கொள்கைக்கு முள்ள வேறுபாட்டை விளக்குக.

3. அணு அமைப்பின் குவாண்டம் கொள்கை யாது? போர் என்பவர் ஹைட்ரஜன் நிறமாலைக்கும் அணு அமைப்புக்குமுள்ள சம்பந்தத்தை எவ்வாறு காட்டினர்?

4. அலை இயக்கவியலின் முக்கியத்துவத்தை விளக்குக.

5. குறிப்பு எழுதுக.
   (1) டிபிராக்ளி சார்பு
   (2) மந்த இரட்டை எலெக்ட்ரான்
   (3) அலை சார்பு (Wave function)
   (4) ஆர்பிட்டல்

2. வாயு நிலை

(The Gaseous State)

பொருளின் நிலை :

பொருள்கள் திட, திரவ, வாயு நிலைகளில் காணப்படுகின்றன.

(a) திடநிலையில் மூலக்கூறுகள் நெருக்கமாக வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. மூலக்கூறுகள் ஒரு மையத்தைக்கொண்டு சிறிது ஊசலாடுகின்றன. திடநிலையில் மூலக்கூறுகளின் ஆற்றல் (Energy) மிகக்குறைவு. திடமான கன அளவும் திட்டமான உருவமும் கொண்டது திடநிலையாகும்.

(b) திரவநிலை: திடப்பொருளைச் சூடேற்றினால் திரவமாகிறது. மூலக்கூறுகளுக்கு இடையிலுள்ள கவர்ச்சி விசை (Force of attraction)யைக் குறைத்து இடைதூரத்தை அதிகப்படுத்துகிறது. திரவப்பொருளில் மூலக்கூறுகள் நிலையான இடத்திலில்லையாகையால் திரவங்களுக்கு உருவமில்லை. ஆனால் திட்டமான கனஅளவு உண்டு.

(c) வாயுநிலை: திரவத்தைச் சூடுபடுத்தினால் வாயு உண்டாகிறது. வெப்ப ஆற்றல் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையேயுள்ள கவர்ச்சி விசையை வென்று இடைதூரத்தை அதிகரிக்கச் செய்கிறது. ஆகையால் மூலக்கூறுகள் இங்கும் அங்கும் ஓடுகின்றன. அவைகளுடைய இடம் நிலையானதன்று. அவை சுறுசுறுப்புள்ளவைகளாகக் காணப்படுகின்றன. மூன்று நிலைகளிலும் வாயுநிலையே இலகுவானதும் சமச்சீருள்ளதுமாகும்.

முக்கியமான வாயு விதிகள் :

(a) **பாயில் விதி (Boyle's law) :—ராபர்ட் பாயில் என்பவர்** 1662ஆம் ஆண்டு இவ்விதியை வெளியிட்டார்.

''வெப்பம் மாறாதிருக்கும்போது குறிப்பிட்ட நிறையுள்ள வாயுவின் கன அளவானது அழுத்தத்திற்கு எதிர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும்.''

அதாவது ஒரு வாயுவின் அழுத்தம் இருமடங்கு ஆனால் அதன் கன அளவு பாதியாகக் குறையும்.

வெப்பம் மாருதிருக்கும் போது, $V \propto \frac{1}{P}$

V—கன அளவு. P—அழுத்தம்

$PV =$ ஒரு மாறிலி (Constant)

(b) **சார்லஸ்-கே லூசாக் விதி (Charles Gay Lussac's law) :—** கே லூசாக் இவ்விதியை 1802-ஆம் ஆண்டில் வெளியிட்டார். பதினைந்து ஆண்டுகளுக்கு முன்னமேயே சார்லஸ் என்பவர் இவ் விதியையொட்டிச் சில சோதனைகள் செய்திருந்ததால் சார்லஸ் பெயரிலேயே இவ்விதியை வெளியிட்டார்.

"அழுத்தம் மாருத நிலையில் குறிப்பிட்ட நிறையுள்ள வாயு வின் கன அளவானது தனி வெப்ப நிலைக்கு (absolute temperature) நேர் விகிதப்பொருத்தத்தில் மாறும்."

இதையே வேறு விதத்திலும் கூறலாம்.

"அழுத்தம் மாருதநிலையில் குறிப்பிட்ட நிறையுள்ள வாயுவின் கன அளவானது ஒவ்வொரு டிகிரி வெப்பநிலை அதிகரிப்புக்கும் 0°C யிலுள்ள கன அளவின் $\frac{1}{273}$ பாகம் அதிகமாகும். ஒவ்வொரு டிகிரி வெப்பநிலைக் குறைவுக்கும் 0°C கன அளவில் $\frac{1}{273}$ பாகம் குறையும்."

சென்டிகிரேட் வெப்பநிலை (°C) + 273 = தனிவெப்ப நிலை A°

அழுத்தம் மாருதிருக்கும் போது, $V \propto T$ அல்லது

T—தனி வெப்ப நிலை $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

V—வாயுவின் கன அளவு
V_1—தொடக்க கன அளவு
T_1—தொடக்கத் தனிவெப்ப நிலை
V_2—இறுதி கன அளவு
T_2—இறுதித் தனிவெப்பநிலை

குறிப்பிட்ட நிறையுள்ள வாயுவின் கன அளவு 0°C-ல் V_0 என்று வைத்துக் கொண்டால்

இவ்விதிப்படி 1° Cல் கன அளவு $V_1 = V_0 \left(1 + \frac{1}{273}\right)$

$$t^\circ \text{ Cல் கன அளவு } Vt = V_0 = \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

$$= V_0 \left(\frac{273+t}{273}\right)$$

$273 + t = T$ (தனி வெப்ப நிலை)

$$\therefore Vt = \frac{V_0 T}{273}$$

V_0-வும், 273-யும் மாறிலிகள் (Constants)

$$\therefore Vt \propto T$$

வாயுச் சமன்பாடு (Gas equation) **பாயில் விதியும் சார்லஸ் விதியும்** சேர்ந்த விதிக்கு **வாயுச் சமன்பாடு** எனப் பெயர். ஒரு வாயுவை P_1, V_1, T_1 அழுத்த கன அளவு வெப்ப நிலையிலிருந்து P_2, V_2, T_2 அழுத்த கன அளவு வெப்ப நிலைக்கு முறையே மாற்று வோம். நடுவில் V-என்னும் கன அளவைச் சிருஷ்டிப்போம்.

பாயில் விதிப்படி T_1 வெப்ப நிலையில்

$$P_1 V_1 = P_2 V \qquad \text{—(1)}$$

$$\therefore V = \frac{P_1 V_1}{P_2} \qquad \text{—(1)—a}$$

சார்லஸ் விதிப்படி

$$\frac{V}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \qquad \text{—(2)}$$

$$V = \frac{V_2 T_1}{T_2} \qquad \text{—(2)—a}$$

(1) a-ஐயும் (2) a-யையும் சமன்படுத்தி

$$\frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{V_2 T_1}{T_2}$$

குறுக்கே பெருக்க,

$$P_2 V_2 T_1 = P_1 V_1 T_2$$

$$\text{அல்லது } \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{T_1}$$

இதை $\frac{PV}{T} = K$ (ஒரு மாறிலி) என்று எழுதலாம் இதுவே **வாயுச் சமன்பாடு**

$\frac{PV}{T} = R$ அல்லது $PV = RT$ என்னும் சமன்பாடு ஒரு மோலுக்குப் பொருந்தும்.

'n' மோலுக்கு PV = n RT

இதுவே **பொதுவாயுச் சமன்பாடு** (General gas equation). எல்லா வாயுவும் எல்லா சூழ்நிலையிலும் இச் சமன்பாட்டின்படி நடப்பதில்லை. இச் சமன்பாட்டின்படி நடக்கும் வாயுவிற்கு **இலட்சியவாயு** (Ideal gas or perfect gas) எனப் பெயர்.

வாயுமாறிலி(R)யின் மதிப்பு :—இதை (*a*)லிட்டர் அட்மோஸ்ஃபியர் (Litre atmosphere), (*b*) எர்க், (*c*) ஜூல் (Joule), (*d*) கலோரி (Calorie) என்னும் அலகுகளில் எழுதலாம். (*a*) அழுத்தத்தை வாயு மண்டல அழுத்தத்திலும் (atmosphere) கன அளவை லிட்டரிலும் அளக்கும்பொழுது R-லிட்டர் அட்மோஸ்ஃபியரில் கிடைக்கும் ஒரு மோலுக்கு $R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \times 22.4}{273}$

= 0.0821 லிட்டர் அட்மோஸ்பியர் T^{-1} மோல்$^{-1}$ ஒரு மோல் வாயு 0°C (அல்லது 273 தனி வெப்பநிலை)யிலும் 1 வா. ம. அ. விலும் 22.4 லி. கன அளவு உடையது.

(*b*) அழுத்தத்தைச் சதுர செ. மீ.க்கு டைன் (Dyne) என்னும் அலகலும் கனஅளவைக் கன செ. மீ. அலகிலும் அளந்தால் வாயு மாறிலியின் மதிப்பு எர்கு (Erg) வில் கிடைக்கும்.

$$\text{ஒரு மோலுக்கு } R = \frac{PV}{T}$$

T = 273° Aயிலும் P ஒரு வா. ம. அ. (76 × 13·6 × 981 டைன்) னிலும் இருக்கும் போது V = 22,400 க. செ. மீ. ரச மட்டம் 76 செ. மீ.; ரச அடர்த்தி 13·6 ; புவிஈர்ப்புவிசை = 981 செ. மீ./செகண்ட் / செகண்ட்

$$\therefore R = \frac{76 \times 13{\cdot}6 \times 981 \times 22{,}400}{273}$$

$$= 8{\cdot}3 + 10^{7} \text{ எர்கு, தனி வெப்பநிலை}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

(*c*) ஜூல் = 10^7 எர்க்

$$\therefore R = 8.3 \text{ ஜூல்கள் தனி வெப்பநிலை}^{-1} \text{ மோல்}^{-1}$$

(*d*) ஒரு கலோரி என்பது 4.18 ஜூலுக்கு வெப்பத்தின் எந்திர ஆற்றல் இணைமாற்றுப் (Mechanical equivalent of heat) படி சமமாகும்.

$$R = \frac{8.3}{4.18} = 1.987 \text{ கலோரி/டிக்ரி தனி வெப்ப நிலை/மோல்}$$

இதைத் தோராயமாக R = 2 கலோரி என்று எடுத்துக்கொள்ளப் படுகிறது.

கிரகாமின் விரவுதல் விதி (Graham's law of diffusion): வாயுவானது எப்பொழுதும் அழுத்தம் அதிகமுள்ள இடத்திலிருந்து அழுத்தம் குறைந்த இடத்திற்குப் பரவுகிறது. இம்மாதிரி இடமாற்றம் ஒரு நுண்ணிய குழாய் வழியாகவோ நுண்ணிய துளைகள் உள்ள சுவர் வழியாகவோ ஏற்படும்போது அதற்கு விரவல் (Diffusion) எனப்பெயர். கிரகாம் விதிப்படி

"குறிப்பிட்ட வெப்ப அழுத்த நிலையில் வாயுக்களின் நுண்ணிய துளையின் வழி விரவுதலின் வேகம் அவ்வாயுக்களின் அடர்த்திகளின் வர்க்க மூலத்திற்கு எதிர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும்."

வியாபித்தலின் வேகம் r_1 என்று முதலாவது வாயுவுக்கும் r_2 என்று இரண்டாவது வாயுவுக்கும் வைத்துக்கொண்டால்

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

d_1 — முதல் வாயுவின் அடர்த்தி

d_2 — இரண்டாவது வாயுவின் அடர்த்தி. ஒரு வாயுவின் அடர்த்தி அதன் மூலக்கூறெடைக்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்தில் இருக்குமாதலால் மேலுள்ள சமன்பாட்டைக் கீழ்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள வாயுவுக்கு வேகம் அதிகமானால் நேரம் குறையும் அல்லது r-உம் t-யும் (நேரம்) எதிர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும்.

ஆகையால் $\frac{r_1}{r_2} = \frac{t_2}{t_1}$.

$$\therefore \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \text{ (t — விரவல் நேரம்)}$$

மாதிரி: 15 மி. லி. ஆக்ஸிஜனும் கார்பன்டை ஆக்சைடும் 1 : 1·18 என்னும் விகித நேரத்தில் துளையுள்ள தட்டி வழியாக வியாபித்தது. ஆக்ஸிஜனுடைய மூலக்கூறெடை 32 என்றால் கார்பன்டையாக்ஸைடின் மூலக்கூறெடையைக் கணக்கிடுக.

$$\frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$\begin{matrix} t_1 = 1 \,;\, M_1 = 32 \\ t_2 = 1.18\; M_2 = x \end{matrix} \quad \therefore \frac{1.18}{1} = \sqrt{\frac{x}{32}}$$

வர்க்கப்படுத்தினால் $x = 1.18 \times 1.18 \times 32$

$= 44{\cdot}55$

டால்டனின் பகுதியமுத்தங்கள் விதி (Dalton's law of partial pressures) :—ஜான் டால்டன் குறிப்பிட்ட அளவுள்ள சில வாயுக்களை ஒரு பாத்திரத்தில் தனித்தனியாக வைத்து அவைகளுடைய அழுத்தங்களைத் தனித்தனியாகக் கண்டறிந்தார். அதேயளவுள்ள எல்லா வாயுக்களையும் சேர்த்து அப்பாத்திரத்திலேயே அடைத்து நிரப்பி அவைகளின் மொத்த அழுத்தத்தைக் கண்டறிந்தார். வாயுக்களுக்கிடையே வினை நேராமல் இருப்பின் வாயுக் கலவையின் மொத்த அழுத்தம் ஒவ்வொரு வாயுவின் அழுத்தத்தையும் தனித்தனியாக எடுத்துக் கூட்டிவந்த கூடுதல் அழுத்தத்துக்குச் சமமாகவிருப்பதைக் கண்டார்.

ஒவ்வொரு வாயுவும் தனியாக இருக்கும் போது அளித்த அழுத்தம் ' பகுதியழுத்தம் ' (Partial Pressure) எனப்பெயரிடப் பட்டது.

டால்டனின் பகுதியழுத்தங்கள் விதி :—" தனக்குள்ளே வினை புரியாமலிருக்கும் வாயுக்கலவை ஒன்றின் மொத்த அழுக்கம் அதே வெப்பநிலையிலும் அதே கன அளவிலும் அடைக்கப்பட்ட ஒவ்வொரு வாயுவின் பகுதியழுத்தங்களின் கூட்டுத்தொகையாகும்".

பகுதியழுக்கங்களை p_1, p_2, p_3 என்றும் மொத்த அழுத்தத்தை P என்றும் கன அளவை V என்றும் வெப்ப நிலையை T என்றும் வைத்துக் கொள்வோம்.

n_1, n_2, n_3 என்பவை ஒவ்வொரு வாயுவின் மோல்அளவை யையும் காட்டுகிறது.

வாயுச்சமன்பாட்டிற்கிணங்க

$$p_1 = n_1 \frac{RT}{V}$$

$$p_2 = n_2 \frac{RT}{V}$$

$$p_3 = n_3 \frac{RT}{V}$$

டால்டன் விதிப்படி

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots = \frac{RT}{V}(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)$$

$n_1 + n_2 + n_3 + \ldots = n$ கூட்டு

ஆகையால் $P = \frac{RT}{V} n$ கூட்டு

$$\frac{p_1}{p} = \frac{\frac{RT}{V} n_1}{\frac{RT}{V} n \text{ கூட்டு}} = \frac{n_1}{n \text{ கூட்டு}}$$

$\frac{n_1}{n \text{ கூட்டு}}$ = மோல் பின்னம் (Molar fraction)

டால்டன் விதியை இயக்க சமன்பாட்டிலிருந்து கீழ்க்கண்ட வாறு வருவலாம் : –

பலதரப்பட்ட மூலக்கூறு வகைகளைக் கொண்ட ஒரு வாயுக் கலவையில் மொத்த இயக்க ஆற்றல்

$$K.E. = (K.E.)_1 + (K.E.)_2 + (K.E.)_3 + \ldots$$

1, 2, 3, என்ற பிற்சேர்க்கை மூலக்கூறு வகைகளைக் குறிக் கின்றன.

$$K.E. = \tfrac{1}{2} n m u_2 = \frac{3}{2} PV$$

கன அளவான V எல்லா வாயுக்களுக்கும் ஒரே மதிப்பைக் கொண்டது.

P என்பது மொத்த அழுத்தம்

$$\frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} P_1 V + \frac{3}{2} P_2 V + \frac{3}{2} P_3 V$$

$$\therefore P = p_1 + p_2 + p_3$$

$p_1\ p_2\ p_3$ – பகுதி அழுத்தங்கள்.

கணக்கு *100* மி.லி. A வாயுவை *0·5* வா. ம. அளவிலும், *150* மி. லி. B வாயுவை *0·6* வா. ம. அளவிலும் *600* மி லி. பாத்திரத்தி

னுள் ஒரே வெப்ப நிலையில் செலுத்தப்படுகின்றன. அவைகளின் மொத்த அழுத்தம் என்ன ?

$$p_A = \frac{0{\cdot}5 \times 100}{600} = 0{\cdot}083 \text{வா.ம.அ.}$$

$$P_B = \frac{0{\cdot}6 \times 150}{600} = 0{\cdot}15 \text{ வா ம அ.}$$

மொத்தம் அழுத்தம் $= P_A + P_B = 0.083 + 0{\cdot}15 = 0.233$ வா. ம. அ.

கணக்கு : மூலக்கூறெடை 44 ஆகக் கொண்ட 0.33 கிராம் A வாயுவும், மூலக்கூறெடை 60 ஆகக் கொண்ட 0·20 கிராம் B வாயுவும், ஒரு வாயுக்கலவையில் உள. அதன் மொத்த அழுத்தம் 750 மி. மீ. மெர்குரியென்றால் அவ்விரு வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தம் என்ன ?

A-ன் மோல் அளவு $= \frac{0.33}{44} = 0.0075$

B-ன் மோல் அளவு $= \frac{0{\cdot}20}{60} = 0{\cdot}0033$

மொத்த மோல்கள் $= 0{\cdot}0075 + 0{\cdot}0033 = 0{\cdot}0108$

A-ன் பகுதி அழுத்தம் $= \frac{0{\cdot}0075 \times 750}{0{\cdot}0108} = 521$ மி. மீ. மெர்குரி

B-ன் பகுதி அழுத்தம் $= 750 - 521 = 229$ மி. மீ. மெர்குரி

கணக்கு : ஒரு வாயு 25°c ல் நீரின் மேல் சேகரிக்கப்பட்டது. அதன் அழுத்தம் 750 மி. மீ. மெர்குரி, அதன் கனஅளவு 250 மி. லி. 25°C-ல் நீராவியின் பகுதி அழுத்தம் 24 மி மீ. என்றால் 760 மி. மீ. அழுத்தத்தில் உலர்ந்த வாயுவின் கனஅளவு எதுவாயிருக்கும் ?

வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் = மொத்த அழுத்தம்—நீராவிப் பகுதி அழுத்தம்

$$= 750 - 24 = 726 \text{ மி. மீ.}$$

$P_1 V_1 = P_2 V_2$

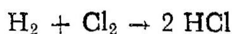
உலர்ந்த காற்றின் கன அளவு $(V_1) = \frac{726 \times 250}{760} = 239$ மி.லி.

கே லூசாக்கின் வாயு கன அளவு விதி (Gay Lussac's law of gaseous volumes) :—"வாயுப்பொருள்கள் வினைபுரியும்போது வினைபுரியும் பொருள்களின் கனஅளவையும் வினையின் பயனாக உண்டான விளைபொருள்களின் கனஅளவையும் ஒரே வெப்ப அழுத்த நிலையில் அளந்தால் அவை சிறிய முழு எண் விகிதத்தில் சம்பந்தப்பட்டு இருக்கும்".

1 கன அளவு நைட்ரஜன் + 3 கன அளவு ஹைட்ரஜன்
→2 கன அளவு அமோனியா

கன அளவுகளின் விகிதம் 1 : 3 : 2

கே லூசாக்கின் விதியையும் **டால்டன் அணுக்கொள்கை**யையும் கண்ணுற்ற ஜே. ஜே. **பர்ஸீலியஸ்** (J. J. Berzelius) என்பவர் வாயுப் பொருள்களின் கன அளவுக்கும் அணுக்களின் எண்ணிக்கைக்கும் ஒருவிதத் தொடர்பைப் படைத்தார். இதன் படி "ஒரே வெப்ப அழுத்த நிலைகளில் சம கனஅளவுள்ள வாயுக்கள் சம அணு எண்ணிக்கைகளைக் கொண்டு இருக்கும்". **பர்ஸீலியஸுடைய கற்பிதக் கொள்கை** (Hypothesis)யை ஹைட்ரஜன் குளோரின் சேர்க்கைக்குப் பிரயோகித்ததில் அது சரிப்பட்டு வரவில்லை.



$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$$

ஒரு கனஅளவு ஹைட்ரஜன் + ஒரு கனஅளவு குளோரின்
→ இரு கன அளவு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு

ஒரு கனஅளவுக்கு ஓர் அணு என்று கொள்வோம்.

ஓர் அணு ஹைட்ரஜன் + ஓர் அணு குளோரின்
→ இரு கூட்டணு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு

அப்படியானால் ஒரு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கூட்டணு அரை அணு ஹைட்ரஜனும் அரை அணு குளோரினையும் கொண்டதாகும். இது **டால்டன் கொள்கை**யான 'அணு பகுக்க முடியாது' என்பதற்கு மாறானது. ஒன்று **டால்டன் அணுக்கொள்கை** தவறு அல்லது **பர்ஸீலியஸ் கற்பிதக்** கொள்கை தவறு.

இந்த இக்கட்டான நிலையைச் சீர்ப்படுத்தியவர் **அமேடோ அவோகாட்ரோ** (Amadeo Avogadro) என்பவர் ஆவார். அவர் தனிமங்களிலும் சேர்மங்களிலும் தனியாக நிலைத்து நிற்கும் ஆற்றலுடைய நுண்ணிய துகள்களுக்கு **'மூலக்கூறு (Molecule)'** எனப்பெயரிட்டார். இவை ரசாயன மாற்றங்களின்போது அணுக்

களாகப் பிரிக்கப்பட்டு வினைபுரிகின்றன. இக்கூற்றின்படி பர்ஸீலியஸ் கற்பிதக் கொள்கையை அவோகாட்ரோ மாற்றியமைத்தார். மாற்றப்பட்ட கற்பிதக்கொள்கைக்கு 'அவோகாட்ரோ கற்பிதக் கொள்கை' (Avogadro hypothesis) எனப் பெயர். அதன்படி,

"ஒரே வெப்ப அழுத்த நிலைகளிலுள்ள சமகன அளவுள்ள வாயுக்களில் சம எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகள் இருக்கும்".

அவோகாட்ரோ கற்பிதக் கொள்கையின் பயன்கள் :

(1) கே லூசாக்கின் கனஅளவு விதியை விளக்குகிறது.

(2) ஹைட்ரஜன், குளோரின், ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன் முதலிய தனிம வாயுக்களின் அணுக்கட்டு எண் (Atomicity) களைக் கண்டு பிடிக்க உதவுகிறது.

ஹைட்ரஜனும் குளோரினும் சேர்ந்து வினைபுரிவதால் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு உண்டாகிறது என்பதை முன்னமேயே கண்டோம். இதில் ஒரு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறும் ஒரு குளோரின் மூலக்கூறும் சேர்ந்து வினைபுரிந்து இரண்டு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறுகளைத் தோற்றுவிக்கின்றன. ஆகையால் ஹைட்ரஜன் குளோரின் மூலக்கூறு ஒவ்வொன்றிலும் இரட்டைப்படை அணுக்கள் இருத்தல் வேண்டும்.

அவோகாட்ரோ எண் (Avogadro number) : ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடையிலுள்ள மொத்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையை அவோகாட்ரோ எண் (N) என்று அழைக்கிறோம். இது தி. வெ. அ. வில் 22,400 க. செ. மீ. அளவுள்ள இலட்சியவாயுவில் மொத்தம் எவ்வளவு மூலக்கூறுகள் இருக்கின்றனவோ அதற்குச் சமம். அந்த எண்ணுக்கு அவோகாட்ரோ எண் எனப் பெயர். இந்த எண்ணிக்கை 6.023×10^{23} ஆகும். இதை N-என்று குறிப்பிடுவார்கள்.

வாயுக்களின் இயக்க மூலக்கூறுக் கொள்கை (Kinetic Molecular Theory of Gases) : வாயுக்களின் பல குணங்கள் வாயுக்களின் மூலக்கூறுகளாலானவை. அம்மூலக்கூறுகள் (molecules) எப்பொழுதும் வேகமாக இயங்கிக் கொண்டிருக்கின்றன. அவைகளினிடையேயுள்ள தூரம் அதிகம் என்னும் அடிப்படைக்கற்பிதக் கொள்கை (hypothesis) யால் கூறலாம். இந்த எண்ணத்தை முதலில் 1678ஆம் ஆண்டு கிளறியவர்கள் ராபர்ட் ஹூக் (Robert

Hooke) கும் டேனியல் பர்னோலி (Daniel Bernoulli) யும் ஆவர். பிறகு 1856, 1857-ஆம் ஆண்டுகளில் ஜெர்மன் விஞ்ஞானிகளான குரோனிக் (Kronig) கிளாஸியாசு (Clausius)ம் இக் கொள்கையை விரிவாக்கினர். ஸ்காட்லந்து விஞ்ஞானியான கிளார்க் மாக்ஸ் வெல் (Clerk Maxwell) என்பவர் 1860-ல் இப்பொழுதுள்ள இயக்க மூலக் கூற்றுக் கொள்கையை வெளியிட்டார்.

இயக்க மூலக்கூற்றுக் கொள்கையின் அடிப்படைகள் (Postulates): (1) வாயுக்கள் நுண்ணிய மூலக்கூறுகளாலானவை. இடையிலுள்ள தூரம் மிக அதிகம். இடைத்தூரங்களை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கில் மூலக்கூறுகளின் கன அளவு (Volume) அற்பமானது; ஆகவே புறக்கணிக்கக் கூடியது.

(2) மூலக்கூறுகள் நேராகவும் வேகமாகவும் செல்லக்கூடியவை. அவ்வாறு சென்று ஒன்றுக்கொன்று மோதிக்கொள்வதுடன் வாயு அடைக்கப்பட்டிருக்கும் பாத்திரங்களின் சுவர்களிலும் மோதிக்கொள்கின்றன. இம மோதல்களே அழுத்தமாக (Pressure)ப் பிரதிபலிக்கிறது.

(3) மூலக்கூறுகள் முற்றிலும் மீள்சக்தி (Elastic) உடையவை. மோதலினல் இயக்க ஆற்றல் (Kinetic energy) இழக்கப் படவில்லை.

(4) மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே கவர்ச்சி விசை (Force of attraction) இல்லை. ஒவ்வொன்றும் தன்னிச்சையாக இயங்க வல்லது.

(5) புவிஈர்ப்பு விசையால் (Gravitational force) மூலக் கூற்றின் இயக்க ஆற்றல் பாதிக்கப்படவில்லை.

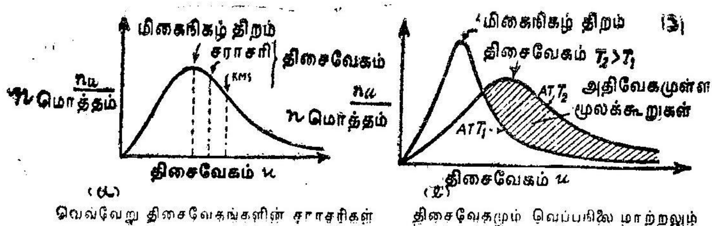
(6) எடுத்துக்கொண்ட நேரத்தில் பல மூலக்கூறுகள் பல வேகங்களை உடையதாயிருப்பினும் மொத்தக்கில் வாயுவின் சராசரி இயக்க ஆற்றல் அதன் தனி வெப்பநிலை (Absolute temperature) க்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்தில் இருக்கிறது.

இந்த அடிப்படைகள் மூலம் பார்த்தால் வாயுக்களின் கன அளவில் பெரும்பகுதி வெற்றிடமே. மூலக்கூறுகளின் வேகமான இயக்கத்தால் அவ்வெற்றிடங்கள் நிரம்பியிருப்பதாகத் தோற்ற மளிக்கின்றன. இம்மூலக்கூறுகள் சுவரிலும் மூடிகளிலும் மோதி விசையை (Force) உண்டாக்குகின்றன. ஒரு சதுர அலகின் மேல்

உண்டாகும் விசையை அழுத்தம் என்கிறோம். வெப்பநிலை என்பது மூலக்கூறுகளின் சராசரி இயக்க ஆற்றலின் அளவுதான். வெப்பநிலை கூடக் கூட மூலக்கூறுகளின் வேகமும் கூடுகிறது.

வாயுவில் இயக்க ஆற்றலின் பாகுபாடு (Distribution) : ஒரு வாயுவின் மொத்த இயக்கஆற்றல் என்பது மூலக்கூறுகளின் இயக்கஆற்றல்களின் கூட்டு மொத்தமேயாகும். சில மூலக்கூறுகள் மிக வேகமாக நகரக்கூடியவை ; (சில மெதுவாகப் போகக் கூடியவை). பெரும்பாலான மூலக்கூறுகள் சராசரி வேகத்தை யுடையன. வேகம் கூடினால் இயக்கஆற்றலும் கூடும் என்பது வெளிப்படை.

வாயுவின் வெப்பநிலையைக் கூட்டினால் இயக்க ஆற்றல் கூடுகிறது என்பதைப் படத்தில் காணலாம்.



வெவ்வேறு திசைவேகங்களின் சராசரிகள் திசைவேகமும் வெப்பநிலை மாற்றமும்

படம் 2.1

சராசரி இயக்கஆற்றலைவிட அதிக இயக்கஆற்றல் பெற்ற மூலக்கூறுகளை ஊக்கமுள்ள மூலக்கூறுகள் (Activated molecules) என அழைப்பது வழக்கம். இவைகளே வேதிவினைகளில் ஈடுபடுபவை. இவைகள் முதலில் ஈடுபட்டுச் சிதைந்தவுடன் புதிய மூலக்கூறுகள் அதிக இயக்கஆற்றலைப் பெற்று ஊக்க மூலக்கூறுகளாகி வினைத்தொடர்ச்சி பெற ஏதுவாகிறது.

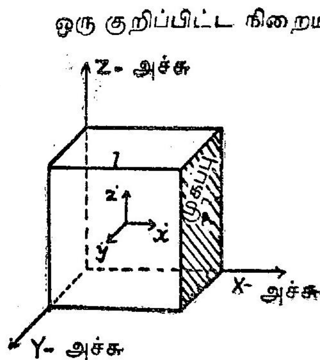
எல்லா மூலக்கூறுகளும் நிலையான திசை வேகத்தைப் பெற்றவையல்ல. மாக்ஸ்வெல் (Maxwell) நிகழ்ச்சித்தகவின் (Probability consideration) பயனாக மூலக்கூறுகளின் திசைவேகம் வெப்பநிலையையும் மூலக்கூறு எடை எண்ணையும் பொறுத்தது. அதிலும் நிகழ்தகவு திசைவேகமுள்ள (Most probable velocity) மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை அதிகம். மிகக் குறைந்த திசை வேகத்தையும் மிக அதிகத் திசைவேகத்தையும் பெற்ற மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை குறைவு. வெப்பநிலை அதிகரித்தால் நிகழ்

தகவு திசை வேகம் அதிகமடைகிறது. இதைப் படம் 2.1 (b)யில் காணலாம்.

வெப்பநிலை $T_2 > T_1$

வாயுக்களின் இயக்கச்சமன்பாடு (Kinetic equation of gases):— இயக்கக்கொள்கை (Kinetic theory)யின் உதவியால் ஒரு வாயுவின் அழுத்தத்திற்கும் கன அளவிற்கும் மூலக்கூறுகளின் வேகத்திற்கும் உள்ள சம்பந்தத்தைக் கண்டுபிடிக்கலாம். இந்தச் சமன்பாட்டிலிருந்து வாயு விதிகளையும் (Gas laws) வருவிக்கலாம்.

ஒரு குறிப்பிட்ட நிறையுள்ள வாயுவை ஒரு கனசதுர (Cube) முள்ள பாத்திரத்தில் எடுத்துக் கொள்வோம். கனசதுரத்தின் நீளம் 1 செ. மீ.



படம்-2.2

மூலக்கூறுகளின் மொத்த எண்ணிக்கை n

ஒரு மூலக்கூற்றின் நிறை m

R. M. S. திசைவேகம் (Velocity) v

R. M. S. (Root Mean Square) என்பது மூலக்கூறுகளின் திசை வேகங்களுள் ஒவ்வொன்றின் வர்க்கத்தையும் எடுத்துக்கூட்டிச் சராசரி எடுத்தால் அச்சராசரி வர்க்கத்தின் வர்க்கமூலமாகும்.

$$v = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots v_n^2}{n}}$$

மூலக்கூறுகளின் திசை வேகங்களாவன

$v_1, v_2, v_3, — \cdots v_n$

மூலக்கூறுகள் எல்லாத்திசைகளிலும் ஓடிக்கொண்டே இருப்பினும் திசைவேகங்களைப் படத்திற்காட்டியபடி X, Y, Z என்னும் மூன்று திசைகளில் மாத்திரம் பிரிவிடு (Resolution) செய்யலாம். இம்மூன்று திசைகளும் கனசதுரத்தின் மூன்று விளிம்புகளுக்கும் இணைந்து (Parallel) இருக்கின்றன.

ஒரு மூலக்கூறை எடுத்துக்கொள்வோம். அது A என்னும் பக்கத்திற் குறிப்பிட்ட இடைவேளைகளில் (Intervals) மோதட்டும்.

மோதப் போகும்போது அதனுடைய திசைவேகம் $= v$

மோதிவிட்டுத் திரும்பும்போது எதிர்த்திசையில் வருவதால் அதன் திசைவேகம் $= -v$

[மூலக்கூறுகள் மீள்சக்தியுடையவை ஆதலால் திசைவேகத்தில் மாற்றமில்லை].

மூலக்கூறு மோதுவதற்கு முன் உந்தப்பாடு (Momentum) $= mv$

மூலக்கூறு மோதிய பின் உந்தப்பாடு $= -mv$

ஒவ்வொரு மோதலிலும் உந்தப்பாட்டில் மாற்றம் $= mv-(-mv) = 2mv$

எடுத்துக்கொண்ட மூலக்கூறு A-யின் மேல் மோதியபிறகு எதிர்ப் பக்கத்தில் மோதிப் பின் இரண்டாவது மோதலைத் தொடங்குகிறது. ஆகையால் இரண்டு மோதலுக்கும் நடுவில் மூலக்கூறு பயணம் செய்த தூரம் $= 2l$ செ. மீ.

ஆகையால் ஒரு விஞடி நேரத்தில் மொத்த மோதல்கள் $= \frac{v}{2l}$

மொத்த மூலக்கூறு எண்ணிக்கையில் $\frac{1}{3}$ பாகம் ஒரு திசையில் ஒரு நேரத்தில் இயங்குமென்று வைத்துக்கொண்டால் A பக்கத்தின் மேல் ஒரு விஞடியில் மோதலினுல் உண்டான

$$\text{உந்தப்பாடு மாற்றம்} = 2\,mv \times \frac{v}{2l} \times \frac{n}{3}$$

$$= \frac{nmv^2}{3l}$$

ஒரு விஞடி நேரத்தில் ஏற்படும் உந்தப்பாடு மாற்றத்திற்கு (Change of momentum) விசை (Force) என்று பெயர்.

$$\text{அழுத்தம் (Pressure)} = \frac{\text{விசை}}{\text{பரப்பு}}$$

A பக்கத்தின் பரப்பு $= l^2$ ச. செ. மீ.

$$\therefore \text{அழுத்தம்} = \frac{1}{3}\frac{nmv^2}{l \times l^2}$$

கன சதுரத்தின் கன அளவு (v) $= l^3$ க. செ. மீ.

$$\therefore \text{அழுத்தம் (P)} = \frac{nmv^2}{v}$$

$PV = \frac{1}{3} nmv^2$ இதுதான் இயக்கச்சமன்பாடு என்பது.

nm என்பது மொத்த நிறையை (M) குறிப்பதால் $PV=\frac{1}{3}Mv^2$ என்றும் எழுதலாம்.

$\frac{M}{V}$ = அடர்த்தியை (D)க் குறிப்பதால் $P=\frac{1}{3}Dv^2$ என்றும் எழுதலாம்.

இயக்கச்சமன்பாடு ஒரு கன சதுரத்திலுள்ள வாய்வுக்காக வருவிக்கப்பட்டாலும் எந்த உருவமுள்ள பாத்திரத்திலுள்ள வாயுவிற்கும் பொருந்தும். பெரிய பாத்திரமானது பல சிறிய கன சதுரத்தைக் கொண்டதெனக் கொளல்வேண்டும்.

இயக்கச்சமன்பாடும் வாயுவிதிகளும்

(Kinetic equation and gas laws)

1. பாயில் விதி (Boyle's law):—மாருத வெப்பநிலையில் வாயுவின் அழுத்தம் என்பது ஒரு வினாடியில் பாத்திரத்தின் சுவரிலுள்ள ஒரு சதுர செ. மீ. பரப்பின்மேல் ஏற்படும் மூலக்கூற்றின் மோதல்களைப் பொறுத்தது. வாயுவின் கன அளவை அதே வெப்பநிலையில் இப்பொழுது குறைத்தால் ஒரு மூலக்கூற்றின் சராசரி இயக்க ஆற்றல் குறையாது. அது $\frac{1}{2}mv^2$ என மாருமலிருக்கும். ஏனெனில் அது வெப்பநிலை மாறும்பொழுது தான் மாறும். சுவருக்குச் சுவர் இடைவெளி குறைந்துவிட்டதால் மோதல் அலைவின் எண்ணிக்கை (Frequency) அதிகமாகி அழுத்தம் அதிகமாகிறது.

இயக்கச் சமன்பாட்டின்படி $PV=\frac{1}{3}\,n\,mv^2$

$\frac{1}{2}mv^2 \propto T$; T—தனி வெப்பநிலை (இயக்கக் கொள்கைப்படி)
$\propto$ —ஏற்ப மாறுவது (Proportional to) அல்லது $\frac{1}{3}mv^2 \propto T$

நிறை மாருமலிருக்கும்போது 'n' மாருது.

$\therefore \frac{1}{3}\,n\,mv^2 \propto T$

$PV \propto T$ அல்லது $PV=kT$

T மாருத நிலையில் இருக்கும்போது

$PV=k$ (மாருத எண்)

இதுதான் பாயில் விதி.

2. சார்லஸ்-கேலுசாக் விதி (Charles-Gaylussac law):—ஒரு வாயுவைச் சூடுபடுத்தினல் மூலக்கூறுகளின் சராசரி இயக்கஆற்

றல் கூடுகிறது. வைத்திருக்கும் பாத்திரச் சுவரின்மேல் மூலக்கூறுகளின் மோதல்களும் கூடுகின்றன. பாத்திரத்தின் சுவர்கள் விரிவடைய முடியாவிடில் அழுத்தம் அதிகமாகும். மேலே பாயில் விதியில் காட்டியபடி PV = kT. அழுத்தத்தை (P) மாறாமல் வைத்துக்கொண்டு V-ஐயும் தனி வெப்பநிலை T-ஐயும் மாற்றினால் இரண்டும் ஒன்றுக்கொன்று நேர் விகிதப் பொருத்தத்தில் மாறும்.

$$V = kT \text{ அல்லது } V \propto T$$

இதுவே சார்லஸ் விதி.

(3) அவோகாட்ரோவிதி (**Avogadro's law**):— "ஒரே வெப்ப அழுத்த நிலைகளிலுள்ள சம கன அளவுள்ள வாயுக்களில் சம எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகள் இருக்கும்" என்பது விதி. இரண்டு வாயுக்களை எடுத்துக் கொள்வோம். ஒரே வெப்பநிலையிலிருப்பதால் அவை ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு மூலக்கூற்றின் சராசரி இயக்க ஆற்றல் ஒரே அளவுள்ளதாகவிருக்கும்.

$$\tfrac{1}{2}m_1 u_1^2 = \tfrac{1}{2}m_2 u_2^2 \qquad \text{—(1)}$$

m_1—ஒரு மூலக்கூற்றின் நிறை (வாயு ஒன்று)

m_2—ஒரு மூலக்கூற்றின் நிறை (வாயு இரண்டாவது)

u_1—(முதல் வாயுவின்) மூலக்கூற்றுக்கு R.M.S. திசை வேகம்

u_2—(இரண்டாவது வாயுவின்) மூலக்கூற்றுக்கு R.M.S. திசை வேகம்

p_1, V_1—முதலாவது வாயுவின் அழுத்தம், கன அளவு

p_2, V_2—இரண்டாவது வாயுவின் அழுத்தம், கன அளவு

n_1—முதல் வாயுவின் மொத்த மூலக்கூறுகள்

n_2—இரண்டாவது வாயுவின் மொத்த மூலக்கூறுகள்

வெப்ப நிலை ஒன்றாகவிருப்பதால் $P_1 v_1 = P_2 v_2$

$$p_1 V_1 = \tfrac{1}{3} n_1 m_1 u_1^2$$

$$p_2 V_2 = \tfrac{1}{3} n_2 m_2 u_2^2$$

$$\therefore \tfrac{1}{3} n_1 m_1 u_1^2 = \tfrac{1}{3} n_2 m_2 u_2^2 \qquad \text{—(2)}$$

(2) சமன்பாட்டை (1) ஆல் வகுத்தால்

$$\frac{\tfrac{1}{3} n_1 m_1 u_1^2}{\tfrac{1}{2} m_1 u_1^2} = \frac{\tfrac{1}{3} n_2 m_2 u_2^2}{\tfrac{1}{2} m_2 u_2^2}$$

$\frac{2}{3} n_1 = \frac{2}{3} n_2$

அல்லது $n_1 = n_2$ இதுவே அவோகாட்ரோ விதி

(4) கிரகாமின் விரவல் விதி (Graham's law of diffusion):— " அழுத்தவாட்டம் (Pressure gradient) ஒன்றுகவிருந்து வெப்ப நிலையும் ஒன்றுகவிருந்தால் விரவுதலுக்கு எடுத்துக்கொண்ட இரு வாயுக்களின் வியாபித்தல் வேகம் அவைகளின் அடர்த்தியின் வர்க்க மூலத்திற்கு எதிர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும் என்பது" விதி.

இயக்கச் சமன்பாட்டின்படி முதல் வாயுவுக்கு

$$Pv_1 = \frac{1}{3} n_1 m_1 u_1^2$$

u–மூலக்கூறு வேகம். $n_1 m_1 = M$ = வாயுவின் மொத்த நிறை.

$$Pv_1 = \frac{1}{3} M_1 u_1^2$$

$$u_1^2 = \frac{3Pv_1}{M_1}$$

$$\frac{M_1}{v_1} = \text{அடர்த்தி } d_1 \quad \therefore u_1^2 = \frac{3P}{d_1}$$

$$u_1 = \sqrt{\frac{3P}{d_1}} \qquad \text{—(1)}$$

அதேபோல் இரண்டாவது வாயுவுக்கு $u_2 = \sqrt{\frac{3P}{d_2}}$ — (2)

1, 2 என்னும் எண்கள் முறையே முதல் இரண்டாம் வாயுக்களைக் குறிக்கும்.

சமன்பாடு (1) ஐ (2) ஆல் வகுக்க, $\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$

விரவுதல் வேகம் என்பது மூலக்கூற்றின் வேகத்திற்கு நேரிடைப் பொருத்தமுள்ளது. r என்பது விரவுதல் வேகமாகும்.

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{u_1}{u_2}$$

ஆகவே $\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{(\text{மோல் எடை})_2}{(\text{மோல எடை})_1}}$

அடர்த்திக்குப் பதிலாக கிராம் மூலக்கூறெடையையும் பயன்படுத்தலாம்.

(5) திசைவேகமும் வெப்பநிலையும் (இலட்சிய வாயுவின் இயக்கஆற்றல்) (Kinetic energy of an Ideal gas) :—வாயுவின் மூலக்கூறுகள் எப்பொழுதும் வேகமாக அங்குமிங்கும் ஓடிக் கொண்டேயிருக்கின்றன. இவ்வித இயக்கத்தால் அவை இயக்க ஆற்றலைப் பெறுகின்றன. இந்த இயக்க ஆற்றல் மூலக்கூற்றின் நேர் பெயர்ச்சி இயக்க (Translational movement) த்திலேயே உண்டானது. இதை இயக்கச்சமன்பாட்டிலிருந்து கீழ்க்கண்ட வாறு கணக்கிடலாம்.

$PV = \frac{1}{3}\, n\, m\, u^2$—இயக்கச்சமன்பாடு

$PV = RT$—ஒரு மோலுக்கான வாயுச் சமன்பாடு.

$\therefore RT = \frac{1}{3}\, n\, m\, u^2$

ஒரு மூலக்கூற்றின் சராசரி இயக்க ஆற்றல் $= \frac{1}{2} m\, u^2$

n மூலக்கூறுகளின் இயக்கஆற்றல் $= \frac{1}{2}\, n\, m\, u^2$

$\frac{1}{3}\, n\, m\, u^2 = RT$ என்பதால்

$\frac{1}{2}\, n\, m\, u^2 = \frac{3}{2}\, RT$ ஆகும்.

x மோலுக்கு இயக்கஆற்றல் $= \frac{3}{2} \times RT$

இந்தச் சமன்பாட்டிலிருந்து இயக்கஆற்றலானது P-ஐயும் V-ஐயும் பொறுத்தது அன்று, T-ஐயும் X-ஐயும் பொறுத்தது என்பது வெளிப்படை.

மாதிரி 1 : ஒரு மோல் நைட்ரஜனுடைய உள்ளாற்றலை (Internal Energy) 143°C-ல் கண்டுபிடி.

இயக்கஆற்றல் K. E. $= \frac{3}{2} R\, T$

$T = 143 + 273 = 416°A$

$R = 8.315 \times 10^7$ எர்குகள்/டிக்ரி தனி வெப்பம்/மோல்

$K.\ E. = \frac{3}{2} R\, T$

$= \frac{3}{2} \times 8.315 \times 10^7 \times 416$

$= 5.2 \times 10^{10}$ எர்குகள்

(6) மூலக்கூற்றின் R. M. S. திசைவேகம் (Molecular Root mean square velocity) :—ஓர் மோல்வாயுவை எடுத்துக் கொண்டால் M என்னும் எழுத்து கிராம் மூலக்கூறெடையைக் காட்டுகிறது.

$$Pv = \frac{1}{3} n m u^2$$

$$u^2 = \frac{3PV}{nm}$$

$$u = \sqrt{\frac{3 Pv}{nm}} = \sqrt{\frac{3 Pv}{M}} \text{ அல்லது } \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$$

$$(\therefore n m = M)$$

திசைவேகத்தை விநாடிக்கு எவ்வளவு செண்டிமீட்டர் என்னும் அலகில் கண்டுபிடிகக வேண்டுமாகில் R-ஐ எர்க்கிலும் P-ஐ டயினிலும் V-ஐ க. செ. மீ. லும் எழுதவேண்டும்.

வாயுவின் அழுத்தமும் அடர்த்தியும் கொடுக்கப்பட்டிருந்தால் சமன்பாட்டைக் கீழ்வருமாறு எழுதலாம்.

$$u = \sqrt{\frac{3 PV}{M}} = \sqrt{\frac{3 P}{d}}$$

$$\frac{M}{V} = \text{அடர்த்தி (d)}$$

அடர்த்தியை கிராம்/க. செ. மீ. என்னும் அலகில் குறிக்க வேண்டும்.

மாதிரி 1 : ஆக்ஸிஜன் மூலக்கூற்றின் திசைவேகத்தை $0^\circ C$-ல் கண்டுபிடிக்க.

$$PV = \frac{1}{3} n m u^2$$

$$u^2 = \frac{3PV}{n m} = \frac{3 RT}{M}$$

$$u = \sqrt{\frac{3 RT}{M}}$$

மூலக்கூறெடை $M = 32$; $R = 8{\cdot}315 \times 10^7$ எர்குகள்

$T = 0 + 273 = 273^\circ A$

$$\text{R. M. S. திசைவேகம் } u = \sqrt{\frac{3 \times 8{\cdot}3 \times 10^7 \times 273}{32}}$$

$$= 4{\cdot}61 \times 10^4 \text{ செ. மீ./ விநாடி.}$$

(7) (சராசரித் திசை வேகம் (Average velocity) :—R.M.S திசைவேகத்திலிருந்து சராசரி வேகத்தை அறியலாம்.

சராசரித் திசைவேகம் $= 0{\cdot}9213 \times$ R. M. S. திசைவேகம்

நிகழ்தகவு திசைவேகம (Most probable velocity)

$= 0{\cdot}816 \times$ R. M. S. திசைவேகம்

சராசரிச் சுயபாதையும் மோதல் அடுக்கமும் (Mean free path and collision frequency):— ஒரு மூலக்கூறு நகரும்பொழுது பிற மூலக்கூறுகளுடன் மோதுகிறது என்பதை முன்பு கண்டோம். அவ்வாறு மோதும்பொழுது இரண்டு மோதல்களுக்கு இடையே ஒரு மூலக்கூறு செல்லும் தொலைவுக்குச் 'சராசரிச் சுயபாதை' எனப்பெயர். அது 'L' என்னும் குறியீட்டால் குறிப்பிடப்படுகிறது. வாயுவின் பாகுநிலை (Viscosity) தெரிந்தால L-ஐ இயக்கக் கொள்கையின் மூலம் கண்டுபிடிக்கலாம்.

$L = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n^*}$ என்னும் சமன்பாட்டின் பயனால் வருவிக்கலாம். σ-என்பது மோதல்விட்டம் (Collision diameter); n^x என்பது ஒரு க. செ. மீ. வாயுவிலுள்ள மூலக்கூறுகள்.

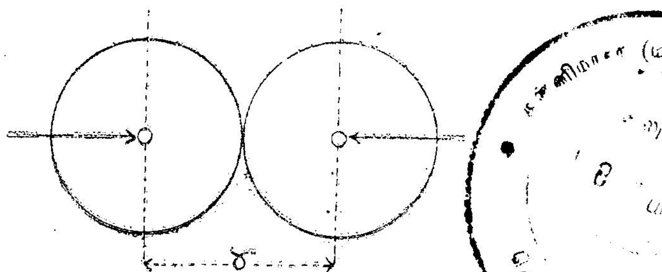
ஒரு மூலக்கூற்றை எடுத்துக் கொண்டால் அது ஒவ்வொரு 'L' தொலைவுக்கும் ஒரு மோதலைப் பெறுகிறது. திசைவேகம் u-என்று வைத்துக் கொண்டால் $\frac{u}{L}$ தடவைகள் அம் மூலக்கூறு மோதல்களைப் பெறும். இதையே மோதல்அடுக்கம் (n) (Collision number or collision frequency) என்கிறோம்.

மாதிரி 1 : ஹைட்ரஜன் மூலக்கூற்றின் R. M. S. திசைவேகம தி. வெ. அ. வில் $18{\cdot}452 \times 10^4$ செ. மீ./விநாடி. அதன் சராசரிச் சுயபாதை $11{\cdot}2 \times 10^{-6}$ செ. மீ. என்றால் மோதல் அடுக்கத்தைக் கண்டுபிடிக்க.

$L = 11{\cdot}2 \times 10^{-6}$ செ. மீ. $u = 18{\cdot}452 \times 10^4$ செ. மீ./விநாடி

$$\text{மோதல் அடுக்கம் (n)} = \frac{18{\cdot}452 \times 10^4}{11{\cdot}2 = 10^{-6}}$$
$$= 1{,}647 \times 10^{10}$$

மோதல் விட்டம் (Collision diameter) :— இரண்டு மூலக்கூறுகள் ஒன்றையொன்று நெருங்கி அடையும்போது இவ்



மூலக்கூறுகளின் மோதல் விட்டம்

படம் 2.31

விரண்டின் மையங்களுக்கான இடைத் தொலைவு மோதல்விட்டம் (σ) என அழைக்கப்படுகிறது. இதை $\sigma = \sqrt{\frac{m\,u}{2\sqrt{2}\,\pi\,\eta}}$ என்னும் சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம். 'η' என்பது வாயுவின் பாகு நிலை.

மாதிரி 2 : ஆக்சிஜனின் திசைவேகம் 25°C-ல் 760 மி. மீ. பாதரச அழுத்தத்தில் $4{\cdot}44 \times 10^4$ செ. மீ./வினாடி ; அதே வெப்ப நிலையில் $\eta = 208$ மைக்ரோபாய்ஸ் (Micropoise) என்றால் ஆக்சிஜனின் மோதல் விட்டம் யாது ?

மோதல் விட்டம் (Collision diameter) $\sigma = \sqrt{\frac{m\,u}{2\sqrt{2}\,\pi\,\eta}}$

ஒரு மூலக்கூற்றின் எடை $= m$

ஆக்சிஜன் கிராம் மூலக்கூறெடை $= 32$

$\therefore$ ஒரு மூலக்கூற்றின் எடை (m) $= \dfrac{32}{\text{அவோகாட்ரோ எண்}}$

$$= \frac{32}{6{\cdot}023 \times 10^{23}}$$

$= 5{\cdot}31 \times 10^{-23}$ கிராம்

$$\sigma = \sqrt{\frac{5.31 \times 10^{-23} \times 44{\cdot}4 \times 10^4}{2\sqrt{2} \times 3{\cdot}143 \times 208 \times 10^{-6}}}$$

$= 3{\cdot}57 \times 10^{-8}$ செ. மீ.

ஒரு மைக்ரோபாய்ஸ் $= 10^{-6}$ பாய்ஸ்

மாதிரி 3 : மேலே கண்டுபிடிக்கப்பட்ட மோதல் விட்டத்தை வைத்துக்கொண்டு ஆக்சிஜனின் சராசரிச் சுயபாதையையும் மோதல் அடுக்கத்தையும் கண்டுபிடிக்க. ஆக்சிஜனின் திசை வேகம் $= 4{\cdot}44 \times 10^4$ செ. மீ./வினாடி.

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2\,n^*}$$

ஒரு க. செ. மீ. உள்ள மூலக்கூறுகள் $= n^*$; 25°C-ல் ஒரு கிராம் மூலக்கூற்றெடையின் கன அளவு $= \dfrac{22414 \times 298}{273}$ க.செ.மீ

ஒரு கன செ. மீ.-ல் உள்ள மூலக்கூறுகள்

$$= \frac{\text{அவோகாட்ரோ எண்}}{\text{கன அளவு}}$$

$$n^* = \frac{6{\cdot}023 \times 10^{23} \times 273}{22414 \times 298} = 2{\cdot}46 \times 10^{19}$$

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} \times 3{\cdot}143 \times (3{\cdot}57 \times 10^{-8})^2 \times 2{\cdot}16 \times 10^{19}}$$

$$= 7{\cdot}17 \times 10^{-6} \text{ செ. மீ.}$$

$$\text{மோதல் அடுக்கம்} = \frac{u}{L} = \frac{4{\cdot}44 \times 10^4}{7{\cdot}17 \times 10^{-6}} = 6{\cdot}2 \times 10^9$$

சராசரிச் சுயபாதையும் வெப்ப நிலையும், அழுத்தமும் :

அறை வெப்ப நிலையில் வா. ம. அ.-வில் அநேக வாயுக்களுக்கு சராசரிச் சுயபாதை 10^{-5} செ. மீ. என்றளவிலிருக்கிறது. வெப்ப நிலையும் அழுக்தமும் மாருத போது அலகுக் கன அளவில் மூலக் கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் மாருது என்பது அவோகாட்ரோ கொள்கையிலிருந்து அறிவோம். சாதாரண வெப்ப அழுத்த நிலையில் மோதல் விட்டம் 2×10^{-8} லிருந்து 4×10^{-8} செ. மீ.-க்குத் தான் மாறுவதால் சராசரிச் சுயபாதையில் அதிக மாற்றமிருப்ப தில்லை.

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n}$$

L — சுயபாதை

σ — மோதல் விட்டம்

n — அலகு கன அளவிலுள்ள மூலக் கூறுகள்

இச் சமன்பாட்டில் L-ம் n-ம் எதிர்விகிதப் பொருத்தத்தி லிருக்கிறது.

அழுத்தம் மாருதபோது n தனி வெப்பநிலை T-க்கு எதிர் விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும்.

ஆகையால் அழுத்தம் மாருதபோது $\frac{L}{T}$ = மாறிலி

வெப்பம் மாருதபோது L P = மாறிலி

1 வா. ம. அ. வில் L-ன் மதிப்பு 10^{-5} செ. மீ. என்ற அள விலிருப்பதால் அழுத்தத்தை 10^{-5} வா. ம. அ.-விற்குக் குறைத்தால் L-ன் மதிப்பு 1 செ. மீ. ஆகும்.

மூலக்கூறுகளின் திசைவேகம் வெப்பநிலைக்கு நேர் விகிதத்தில் மாறுவது இயக்க விதியிலிருந்து அறிந்ததாகும். ஆகையால் நிலையான வாயு அடுக்குவிற்கும் நகரும் வாயு அடுக்குவிற்குமிடையில் நடைபெறும் உந்த இடமாற்றத்தின் வேகம் வெப்பநிலைக்கொப்ப அதிகரிக்கிறது. அதாவது பாகுநிலை அதிகரிக்கிறது.

இலட்சிய வாயுவின் பாகுநிலை குணகம் $(\eta) = \frac{1}{3}\bar{c}dL$

M—வாயுவின் மூலக்கூறெடை

n—அலகு கனஅளவிலுள்ள மூலக்கூறுகள்

$\bar{c}$—மூலக்கூறுகளின் சராசரி திசைவேகம்

d—வாயுவின் அடர்த்தி

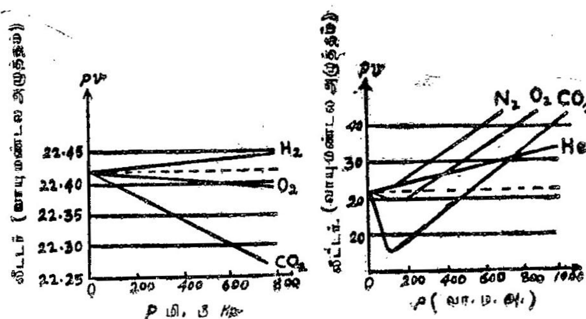
$$d = \frac{Mn}{N}$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \therefore \eta = \frac{2}{3N\pi\sigma^2}\sqrt{\frac{MRT}{\pi}}$$

இச்சமன்பாட்டின்படி இலட்சிய வாயுவின் பாகுநிலை குணகம் அழுத்தத்தைப் பொறுத்ததல்ல. ஆனல் தனி வெப்பநிலையின் வர்க்க மூலத்திற்கு நேர் விகிதத்தில் மாறுகிறது. சாதாரண வாயுக்களின் மூலக்கூறுகளுக்கிடையிலான ஈர்ப்புச் சக்தி அதிகமிருப்பதால் வெப்பநிலை மாறும்போது பாகுநிலை மிக அதிகமாக மாறுகிறது.

உண்மை வாயுக்கள் (Real gases) :—PV=n RT என்னும் வாயுச் சமன்பாட்டின்படி நடந்துகொள்ளும் வாயுவுக்கு 'இலட்சிய வாயு (Ideal gas)' எனப் பெயர். ஆனல் வாயுக்கள் எப்பொழுதும் இச்சமன்பாட்டின்படி நடப்பதில்லை. அழுத்தம் குறைவாகவும் வெப்ப நிலை மிகையாகவும் இருக்கும் போது வாயுக்கள் வாயுச்சமன்பாட்டைத் தழுவுவதுபோல் காணப்படுகின்றன. அதற்கு மாறாக அழுத்தம் மிகையாகவும் வெப்பநிலை குறைவாகவும் இருக்கும்போது வாயுக்கள் இலட்சியத் தன்மையிலிருந்து முற்றிலும் மாறுபட்டுக் காணப்படுகின்றன. ஆகையால் எல்லா வாயுக்களும் உண்மை வாயுக்கள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன. ஒவ்வொரு வாயுவையும் அழுக்க வெப்பநிலையைக் கட்டுப்படுத்தி இலட்சிய வாயுவாக அதாவது PV=nRT என்னும் வாயுச் சமன்பாட்டின்படி நடந்து கொள்ளச் செய்யலாம். நமது வரைவிலக்கணப்படி (Definition) வாயுச் சமன்பாட்டின்படி நடக்காத வாயுவை 'உண்மை வாயு' என்றும் வாயுச் சமன்பாட்டின்படி நடக்கும் வாயுவை 'இலட்சிய வாயு' என்றும் கொளல் வேண்டும்.

வாயு விதியின் முரண்பாடுகள் (Deviations from gas laws):— வாயுக்கள் இலட்சியவாயு விதியிலிருந்து எவ்வாறு மாறுபடுகின்றன என்பதைப் படம் 2·4-லிருந்து காணலாம். இப்படத்தில் வெப்ப நிலை மாறுபடாமல் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. PV மதிப்பை P-க்கு எதிராக வரைகோடு வரையப்பட்டிருக்கிறது. கிடை மட்டமான புள்ளிக் கோடு இலட்சிய வாயுவின் PV-P வரைகோடு.



படம் 2.4

இரண்டு படங்களுள் ஒன்று குறையழுத்தத்தில் வரையப்பட்டிருக்கிறது. மற்றொன்று மிகையழுத்தத்தில் வரையப்பட்டிருக்கிறது. வாயுவானது குறைந்த அழுத்தத்தில் இலட்சியத்தன்மையிலிருந்து சிறிதே விலகுகிறது. மிகையழுத்தத்தில் விலகல் (deviation) அதிகமாக இருக்கிறது.

1. அழுத்தத்தின் விளைவு (Effect of pressure):—குறையழுத்தத்தில் ஹைட்ரஜன், நியான், ஹீலியம் தவிர மற்றெல்லா வாயுக்களுக்கும் அழுத்தம் (P) கூடக் கூட PV குறைகிறது.

மிகைஅழுத்தத்தில் எல்லா வாயுக்களிலும் P கூடினால் PV-யும் கூடுகிறது. மிகக் கூடிய அழுத்தத்தில் எல்லா வாயுக்களின் PV மதிப்பும் இலட்சியவாயுவின் மதிப்பைத் தாண்டிவிடுகிறது.

இறுகுதிறன் (Compressibility factor):—இறுகுதிறன் ஒரு வாயு எவ்வளவு தூரம் இலட்சியத்தன்மையை விட்டுப் பிரிந்து போகிறது என்பதைக் காட்டுகிறது.

$$Z = \frac{V}{V\ ideal} \qquad Z = \text{இறுகுதிறன்}$$

V — அளக்கப்பட்ட மோலார் கனஅளவு

V ideal — இலட்சியவாயுவின் மோலார் கனஅளவு

V-யும் V ideal-உம் ஒரே வெப்ப அழுத்தநிலையில் அளக்கப்படவேண்டும்.

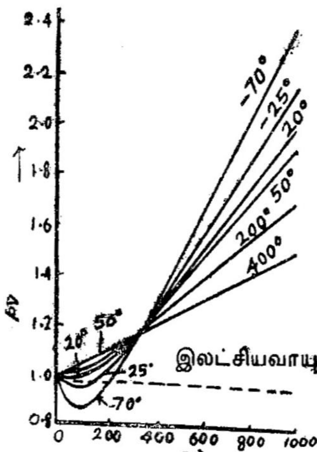
$$Z = \frac{\frac{V}{RT}}{P} = \frac{PV}{RT} = \frac{PV}{nRT}$$

$$V = \frac{\text{மொத்த கன அளவு (v)}}{\text{மோல்கள் (n)}}$$

இலட்சிய வாயுக்களுக்கு Z = 1 ஆகும். ஒன்றுக்கு மேற்பட்டால் வாயுவின் இறுகுதிறன் குறைவு. Z-ன் மதிப்பு ஒன்றுக்குக் குறைந்தால் இறுகுதிறன் அதிகம்.

2. வெப்பநிலையின் விளைவு (Effect of temperature): நைட்ரஜன் வாயுவைப் பல வெப்பநிலைகளில் எடுத்துக்கொண்டு PV-P வரைபடம் வரைந்தால் (படம் 2-5) அவ்வாயு குறை வெப்ப நிலையில் கார்பன்-டை-ஆக்சைடு போலவும் (படம் 2-4) மிகை வெப்ப நிலையில் ஹைட்ரஜன் போலவும் விளைவைத் தருகிறது. பொதுவாக எல்லா வாயுக்களும் நிலைமாறு வெப்பநிலையின் (Critical temperature) அருகில் கார்பன்-டை-ஆக்சைடு போல நடந்து கொள்கின்றன.

நைட்ரஜனின் சமவெப்பநிலைக் கோடு (isothermal)களை நோக்கின் 51°C சமவெப்பநிலைக் கோட்டில் 0–லிருந்து 100 வா. ம. அழுத்தம் வரை பாயில் விதியின்படி PV மாறுகிறது. அதாவது PV கோடு கிடைமட்டமாக இருக்கிறது. இந்த வெப்பநிலையைப் பாயில் வெப்பநிலை (Boyle point or boyle temperature) என அழைக்கிறார்கள். இது போன்ற பாயில் வெப்ப நிலை ஒவ்வொரு வாயுவுக்குமுண்டு.



(P) அழுத்தம் வா. ம. அ. வில் வெவ்வேறு வெப்பநிலையில் PV. வானது P. வுடன் மாறுதல்.

படம் 2.5

உண்மை வாயுக்கள் இலட்சியப்பாதை (ideal behaviour) யிலிருந்து மாறுபடுவதற்கான விளக்கங்கள் :—

வாயுக்களிலுள்ள மூலக்கூறுகள் எவ்வாறு பணிபுரிகின்றன என்பதை மனக் கண்ணாடியில் முதலில் உருவாக்கித் தந்தது

வாயுவின் இயக்கக் கொள்கை (Kinetic theory of gases)**யாகும்.** அதைப் பயன்படுத்திச் சோதனைச் சாலையில் சோதித்துப் பார்க்கும் பொழுது உண்மை வாயுக்களின் பண்புகளைப்பற்றிச் சரியான விளக்கம் தர அது தவறிவிட்டது என்பதைக் காண்கிறோம்.

இது இயக்கக்கொள்கையில் எடுத்துக்கொண்ட அடிப்படைகளின் (postulates) தவறுகலால் நிகழலாம் அல்லது கணித முறையின் கவறுதலால் நிகழ்ந்து இருக்கலாம். முதலாவது காரணமே முக்கியமெனக் கருதப்படுகிறது.

கீழே கொடுக்கப்பட்ட இரு அடிப்படைகளுக்கும் மாற்றம் தேவை :—(1) இடைத்தூரங்களை ஒப்பிட்டுப் பார்க்கின் மூலக்கூறுகளின் கன அளவு அற்பமானது; ஆகையால் புறக்கணிக்கக் கூடியது.

(2) மூலக்கூறுகளுக்கிடையே கவர்ச்சி விசை (attractive force) இல்லை. ஒவ்வொன்றும் தன்னிச்சையாக இயங்கவல்லது.

(1) வாயுவைக் குளிரவைத்துச் சுருக்கினால் முதலில் திரவமாகவும் பிறகு திடப்பொருளாகவும் மாறுகிறது. திடப்பொருளின் கன அளவை மாற்றமுடியாது. இத் திடப்பொருளின் கன அளவு வாயுவிலிருந்த மூலக்கூறுகளின் மொத்த கன அளவேயாகும். ஆகையால் மூலக்கூறுகளின் கன அளவைப் புறக்கணிக்க முடியாது.

தி.வெ. அ. வில் வாயுவின் கன அளவில் $\frac{7}{50,000}$ பாகமே மூலக்கூறுகளின் கன அளவாகும். இது மிகக் குறைவானதே. 100 வா.ம. அழுத்தத்திற்கும் அதற்கு மேலும் வாயுவைச் சுருக்கினால் (மூலக்கூறுகளின் சுய கன அளவில் மாறுதலில்லை) வாயுவின் கன அளவு கணிசமாகக் குறைகிறது. மேற்கோளாக 320 வா. ம.அ. வில், — 17°C-ல் ஒரு மோல் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடின் கன அளவு 88 க.செ.மீ. ஆகும். இந்தக் கன அளவில் மூலக்கூறுகளின் சுய கன அளவைப் புறக்கணிக்க முடியாது.

(2) வாயுக்களைக் குளிரவைத்துச் சுருக்கினால் திரவமாக மாறுகின்றன. திரவங்களில் மூலக்கூறுகள் கவர்ச்சிவிசையால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன என்பது யாவரும் அறிந்ததே. முன்னதாகவே வாயுநிலையிலும் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே இக் கவர்ச்சி இருந்திருக்க வேண்டும்.

இதற்கு மற்றொரு சான்று ஜோல் தாம்சன் விளைவு (Joule Thomson effect) ஆகும்: "சுருக்கி வைக்கப்பட்ட வாயுவை ஒரு சல்லடைத் துவாரம் வழியாகக் குறைந்த அழுத்தமுள்ள இடத்திற்குத் திடீரெனப் புகுத்தி விரிவடையச் செய்தால் வெப்ப நிலை குறைகிறது". மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள கவர்ச்சியை எதிர்த்து விரிவடையும்போது மூலக்கூறுகள் வேலைசெய்கின்றன. இதற்கு வேண்டிய ஆற்றல் வாயுவிலிருந்தே எடுக்கப்படுவதால் வாயுவின் ஆற்றல் குறைகிறது. இதே நமக்கு வெப்பநிலைக் குறைவாகக் காட்சி அளிக்கிறது.

இவ்விரண்டு விளக்கங்களிலிருந்தும் மூலக்கூறுகளினிடையே கவர்ச்சி உண்டென வெளியாகிறது.

வாண்டர்வால் சமன்பாடு (Vanderwaal's equation) :—இயக்கக் கொள்கையில் மேலே எடுத்துக்கொண்ட இரு அடிப்படைகளும் தவறு என்பதை மேலே சொன்ன காரணத்தால் மெய்ப்பித்தோம். இவ்விரண்டு தவறுகளையும் போக்க PV=RT என்னுஞ் சமன்பாட்டைத் திருத்தியவர் **வாண்டர்வால்** (Vanderwaal) என்னும் விஞ்ஞானியாவார். P-க்குப் பதிலாக $P+\frac{a}{v^2}$ என்றும் V-க்குப் பதிலாக (v-b) என்றும் திருத்தங்களைப் புகுத்தி ஒரு மோலுக்கு

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \text{ என்றும்}$$

n—மோலுக்கு $\left(P+\frac{a\,n^2}{v^2}\right)(v-n\,b) = n\,RT$ என்றும் சமன்பாட்டை மாற்றினர். இம்மாற்றப்பட்ட சமன்பாடு **வாண்டர்வால் சமன்பாடு** என்று அழைக்கப்படுகிறது.

வாண்டர்வால்-லண்டன் விசை (Vanderwaal's and London force) :—மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள விசையை இப்பெயரால் அழைக்கிறோம். இது ஈர்ப்புத் (attraction) தன்மையும் எதிர்ப்புத் (repulsion) தன்மையும் ஒருங்கே உடையது. மூலக்கூறுகளில் எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பதால் இவ்விசை நிலைமின் தன்மை (electrostatic) யது.

விசையின் நிலையாற்றல் (Potential energy)

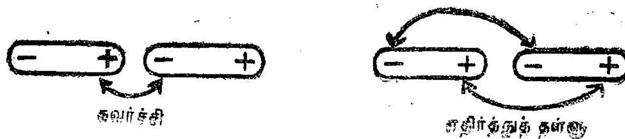
$$U = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

ஈர்ப்பு விசை   எதிர்ப்பு விசை

A, B மாறிலிகள்

r — இரு மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள தூரம்

இந்தச் சமன்பாட்டின்படி r கூடினால் எதிர்ப்புவிசை குறையும். ஈர்ப்பு விசை நிலைக்கும். வாண்டர்வால் சமன்பாட்டில் 'a' ஈர்ப்புத்தன்மையைச் சார்ந்தது. 'b' ஈர்ப்பு, எதிர்ப்பு என்னும் இரு தன்மைகளையும் சார்ந்தது.



படம் 2-6

(1) **அழுத்தத்தின் திருத்தம்** (Pressure correction) :—வாயுவின் அழுத்தம் என்பது மூலக்கூறுகள் பாத்திரத்தின் சுவரின் மேல் மோதுவதால் உண்டானது. ஒரு மூலக்கூறு மோதுவதற்காகச் சுவரினருகில் வருவதாக வைத்துக்கொள்வோம். அப்பொழுது உள்ளிருக்கும் மூலக்கூறுகளெல்லாம் அவைகளின் கவர்ச்சியின் காரணமாக அதை உள்ளுக்கு இழுக்கும். ஆகையால் அம் மூலக்கூறு முழுவேகத்துடன் மோதமுடியாது. இதனால் நாம் உணரும் அழுத்தம் குறைவானது. முழுவேகத்துடன் அம்மூலக்கூறு மோதியிருந்தால் அழுத்தம் அதிகமாக இருந்திருக்கும். ஆகையால் நாம் உணர்ந்த அழுத்தத்திற்குத் திருத்தமாக ஒரு பகுதியைச் சேர்த்துச் சரியான அழுத்தத்தை வருவிக்க வேண்டும்.

மூலக்கூறுகளின் கவர்ச்சி ஒரு கனஅளவிலுள்ள எண்ணிக்கையைப் (N) பொறுத்தது. ஒரு குறிப்பிட்ட நேரத்தில் சுவரில் மோதிக்கொள்ளும் மூலக்கூறுடைய எண்ணிக்கையும் இதையே (N) பொறுத்ததுதான். ஆகையால் வாயுவினுள் ஏற்படும் மொத்தக் கவர்ச்சி N^2-க்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும். வாயுவின் கன அளவு (V) கூடக்கூட ஒரு கன அளவில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை குறையும். அதேபோல் கவர்ச்சியும் குறையும்

$$N^2 \propto \frac{1}{V^2}$$

$N^2 = \frac{a}{V^2}$ 'a' என்பது ஒரு மாறிலி (constant); P என்பது

அழுத்தமென்றால் $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)$ என்பது வாண்டர்வால் ஒரு மோலுக்குத் திருத்திய அழுத்தம் ஆகும். 'n' மோல் வாயுவை எடுத்துக்கொண்டால் திருத்தப்பட்ட அழுத்தம் $P + a\frac{n^2}{V^2}$

$\frac{a\,n^2}{V^2}$ என்பது அழுத்த(P)அலகிலிருக்கிறது. ஆகையால் a-யின்

$$\text{அலகு } a = \frac{P \times V^2}{n^2} = \frac{\text{அழுத்தம் வா. ம. அ.-ல்} \times (\text{கன அளவு})^2\ (\text{லீட்டர்})}{(\text{மோல்})^2}$$

அதாவது லீட்டர்^{2} அட்மோஸ்பியர் மோல்$^{-2}$ என்பதாகும்.

(2) **கனஅளவு திருத்தம் :**—அழுத்தம் கூடக் கூட வாயுவின் கன அளவு குறைகிறது. கன அளவு குறையக்குறைய மூலக்கூறுகளின் சுயகன அளவு மொத்த கனஅளவில் கணிசமான பின்னமாகிவிடுகிறது. ஓடியாடித் திரிவதற்கு வேண்டிய இடத்தில் இந்தக் கனஅளவு மூலக்கூறுகள் கணிசமான பகுதியை எடுத்துக்கொள்கின்றன. மூலக்கூறுகள் எப்பொழுதும் நகர்ந்து கொண்டேயிருப்பதால் அவை எடுத்துக்கொள்ளும் இடம் சுயகன அளவை விட 4 மடங்கு அதிகம் என்று கணக்கிட்டு அதற்கு 'b' என்று பெயர் சூட்டப்பட்டு இருக்கிறது. இதை மொத்த கனஅளவி (V)லிருந்து கழித்துத் திருத்தப்பட்ட இலட்சிய கனஅளவைப் பெறுதல் வேண்டும்.

திருத்தப்பட்ட கனஅளவு (ஒரு மோலுக்கு) $= V - b$

திருத்தப்பட்ட கன அளவு 'n' மோலுக்கு $= V - n\,b$. 'b'-யை லீட்டர்/மோல் என்னும் அலகில் பயன்படுத்துகிறோம்.

காட்டு : ஒரு மோல் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயு 25°C, 9·3 வா.ம.அ.-வில் 2·5 லீட்டர் இடத்தை அடைத்தது. (1) இது இலட்சியவாயுவாயிருந்தால் என்ன அழுத்தத்தைக் கொடுக்கும் ? (2) வாண்டர்வால் சமன்பாட்டின்படி என்ன அழுத்தத்தைக் கொடுக்கும் ? எந்தச் சமன்பாடு அதைக் கிட்டத்தட்டச் சரிவர உணர்த்துகிறது ?

இலட்சியவாயுச் சமன்பாட்டின்படி

$$PV = RT. \quad P = \frac{RT}{V} = \frac{0{\cdot}082 \times 298}{2.5}$$

$$= 9{\cdot}8 \text{ வா.ம.அ.}$$

வாண்டர்வால் சமன்பாட்டின்படி

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

$$P + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

அட்டவணைப்படி a = 3·8 லிட்டர் வா.ம.அ. (மோல்)$^{-2}$

b = 0.041 லிட்டர் (மோல்)$^{-1}$

$$P = \frac{0\cdot082 \times 298}{2\cdot5 - 0\cdot041} - \frac{3\cdot8}{(2\cdot5)^2} = \frac{24\cdot4}{2\cdot46} - 0\cdot61$$

$= 9\cdot91 - 0\cdot61 = 9\cdot3$ வா.ம.அ.

இதிலிருந்து வாண்டர்வால் சமன்பாடு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு (HCl) வாயுவைச் சரிவர உணர்த்தவல்லது எனத் தெரிகிறது.

வாயுவிதியின் முரண்பாடுகளுக்கு வாண்டர்வாலின் கோட்பாட்டின் விளக்கம் (Explanation of gas law deviations by Vanderwaal's equations) : ஒரு கிராம் மோலுக்கு வாண்டர்வால் சமன்பாடு $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$

பெருக்கினால்

$$Pv - Pb + \frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} = RT$$

a-யும் b-யும் மிகச் சிறிய மதிப்புடையவையாதலால் $\frac{ab}{v^2}$-டைப் புறக்கணித்து விடலாம்.

$$Pv - Pb + \frac{a}{b} = RT$$

RT என்பது இலட்சியமதிப்பைக் குறிக்கிறது. அதாவது படங்களிலுள்ள (படம் 2-4, 2-5) புள்ளியிட்ட கிடைமட்டக் கோட்டைக் குறிக்கிறது.

அதிக அழுத்தத்தில் (At high pressure) :—வாயுவின் அழுத்தம் அதிகமாயிருக்கும்போது அதன் கனஅளவு குறைகிறது.

ஆகையால் மூலக்கூறுகளின் சுயகன அளவை (b)ப் புறக் கணிக்க முடியாது. அழுத்தம் அதிகமாயிருப்பதால் உள் கவர்ச்சி யினுல் உண்டாகும் திருத்தம் கொஞ்சமே, ஆகையால் Pb என்பது $\frac{a}{v}$ -யை விட அதிகமானது.

$$Pb > \frac{a}{v}$$

$$Pv - Pb + \frac{a}{v} = RT$$

$$Pv = RT + Pb - \frac{a}{v}$$

Pv மதிப்பு இலட்சிய மதிப்பைக் காட்டிலும் அதிகம். அழுத்தம் ஏற ஏற Pv மதிப்பும் ஏறிக்கொண்டே இருப்பதற்கு இதுதான் காரணம்.

அதிக வெப்பநிலையில் (At high temperature) :—இப்போது அழுத்தமும் கன அளவும் அதிகமாயிருக்கிறது. a-யும் b-யும் இவைகளுடன் ஒப்பிட்டால் மிகக்குறைவு.

$Pv - Pb + \frac{a}{v} = RT$ என்னும் சமன்பாட்டில் Pb-யும் $\frac{a}{v}$-யும் விட்டுவிட்டால் Pv = RT என்ருகிறது. அதாவது இலட்சிய வாயுவின் குணத்தை அடைகிறது.

குறைந்த வெப்ப நிலையில் (At low temperature) : —இப்பொழுது அழுத்தமும் குறைவு. கன அளவும் குறைவு. இதனுல் Pb குறைகிறது ; $\frac{a}{v}$ அதிகமாகிறது.

$$Pv - Pb + \frac{a}{v} = RT; \ \frac{a}{v} > Pb$$

$$Pv = RT + Pb - \frac{a}{v}$$

வாயு இலட்சியநிலையினின்று முற்றிலும் மாறுபட்டு நடக்கிறது.

ஹைட்ரஜனும் ஹிலியமும் (Hydrogen and Helium) :—இவைகளின் மூலக்கூறுகள் குறைவான நிறையை உடையவையாதலால் அவைகளுக்கு இடையே கவர்ச்சிவிசை குறைவு. அதாவது $\frac{a}{v}$ குறைவு. அதைப் புறக்கணித்தால் $Pv = RT + Pb - \frac{a}{v}$ என்பது

$Pv = RT + Pb$ என்றாகிறது. Pv எப்பொழுதும் இலட்சியமதிப்பினும் அதிகமாகக் காணப்படுகிறது.

குறிப்பு :—வாண்டர்வால் சமன்பாட்டின்படி $V_c = 3b$ என்றிருக்கவேண்டும். வெப்பநிலைக்கும் அழுத்தத்திற்கும் தக்கவாறு மாறக்கூடாது. ஆனால் நடைமுறையில் 2b யிலிருந்து 4b வரை வெப்பநிலைக்கும் அழுத்தத்திற்கும் தக்கவாறு மாறுகிறது. $\frac{RT_c}{P_c V_c}$-ன் மதிப்பும் மாறாமல் 2.67 ஆகவிருக்கவேண்டும். ஆனால் இம்மதிப்பு 3-லிருந்து 5 வரை மாறுகிறது.

வாண்டர்வால் சமன்பாடும் நிலைமாறு வெப்பநிலை நெருங்க நெருங்க வாயுவின் குணங்களைத் திருப்தியான முறையில் காட்டத் தவறுகிறது. இது காரணமாகக் கிளாஸியஸ் சமன்பாடு (Clausius equation), காமர்லிங் ஓன்ஸ் சமன்பாடு (Kammerlingh Onns equation) என்னும் பல வாயுச் சமன்பாடுகள் தோன்றலாயின.

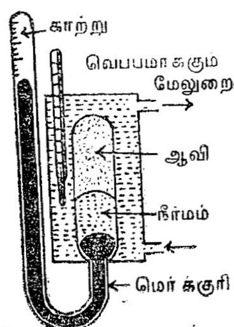
நிலைமாறு நிகழ்ச்சிகள் (Critical phenomena):—ஒரு வாயுவைக் குளிரவைத்தால் அதன் இயக்க ஆற்றல் குறைகிறது. மெதுவாக நகரும் சில மூலக்கூறுகள் மற்ற மூலக்கூறுகளால் கவர்ந்து இழுக்கப்படுகின்றன. இவ்வாறு மூலக்கூறுகள் சேரும்போது அழுத்தத்தையும் பயன்படுத்தி மிக எளிதாக மூலக்கூறுகளை ஒன்றுசேர்த்து விடலாம். இவ்வாறு சேர்ந்ததைத் திரவப் பொருள் என்கிறோம். இதிலிருந்து வாயுப்பொருளைத் திரவமாக்கக் குளிரும் அழுத்தமும் தேவை எனப் புலனாகிறது.

ஒவ்வொரு வாயுவும் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைக்கு மேல் அழுத்தம் எவ்வளவு அதிகமாக இருப்பினும் திரவமாக்க முடியாது. அந்தக் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைக்கு 'நிலைமாறு வெப்பநிலை' (Critical temperature-Tc) எனப் பெயர். நிலைமாறு வெப்பநிலையில் ஒரு வாயுவைத் திரவமாக்கத் தேவையான குறைந்த அழுத்தத்திற்கு 'நிலைமாறு அழுத்தம்' (Critical pressure-Pc) எனப் பெயர். நிலைமாறு வெப்பநிலையிலும் நிலைமாறு அழுத்தநிலையிலும் ஒரு மோல்வாயு நிரப்பிருக்கும் கன அளவுக்கு 'நிலைமாறு கன அளவு' (Critical volume-Vc) எனப் பெயர்.

காட்டாக, கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடுக்கு நிலைமாறு வெப்பநிலை 31·1°C. இந்த வெப்பநிலையில் திரவமாக்கத் தேவையான நிலைமாறு அழுத்தம் 72·9 வா.ம. அழுத்தம். இது நிலைமாறு அழுத்தம். இவ்வழுத்த வெப்பநிலைகளில் ஒரு கிராம் மோல்கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு வாயு 94·2 மி.லி. நிலைமாறு கன அளவுள்ளதாக இருக்கிறது.

வாயுவின் நிலைமாறு மாறிலிகள் (Critical constants) அளக்கு முறை :—ஒரு வாயுவை அதன் திரவத்துடன் ஒரு குமிழி (bulb) யிலிட்டு அடைத்துச் சூடுபடுத்தினால் வாயுவுக்கும் திரவத்துக்கும் நடுவிலிருக்கும் எல்லைக்கோடு நிலைமாறு வெப்பநிலையில் திடீரென மறைகிறது. இது போன்ற திரவவாயுத் தடையில்லா மாற்றத்திற்குத்தான் பொருள்களின் நிலைத்தொடர்ச்சி (Continuity of state of matter) என்கிறோம்.

(1) நிலைமாறு வெப்பநிலை கண்டுபிடிக்கும் சோதனை முறை (Experimental method for critical temperature) :—இச்சோதனையில் பயன்படும் கருவி காக்னியார்ட் டி லா தூர் (Cagniard de la tour) கருவியாகும். இது ஒரு கண்ணாடியாலான அழுத்தமான U-வடிவக் குழாய். அக்குழாயின் ஒரு நுனி படத்தில் காட்டியபடி ஒரு குமிழாக அமைந்துள்ளது. அக்குமிழில் காற்றில்லாமல் நமக்கு வேண்டிய திரவம் மாத்திரம் அடைக்கப்பட்டிருக்கிறது. U-குழாயின் மீதியுள்ள இடத்தில் பாதரசம் நிரப்பப்பட்டுள்ளது. குழாயிலுள்ள பாதரசத்தின் மேலுள்ள மற்றொரு நுனியில் காற்றைவைத்துக் கண்ணாடியை உருக்கி மூடப்பட்டுள்ளது. காற்றுள்ள பாகம் குறியிடப்பட்டிருப்பதால் அழுத்தமானியாகப் பயன்படுகிறது.



டி லா தூரா சாதனம்
படம் 2.7

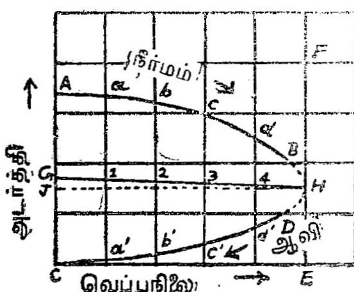
குமிழிபாகம் ஒரு நீருள்ள மேலுறைக் (jacket) குழாயில் வைக்கப்பட்டு மெதுவாகச் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. மேலுறைக் குழாயிலுள்ள நீரானது வெப்பம் மாருமல் காக்கும் தொட்டி (thermostat) யிலிருந்து செலுத்தப்படுகிறது. குமிழியிலுள்ள எல்லைக் கோடு மறையும் வேளையில் மேலுறைக்குழாய் நீரினுடைய வெப்ப நிலையைக் குறித்துக்கொளல் வேண்டும். பிறகு மேலுறை நீரை மெதுவாகக் குளிரச்செய்தால் குமிழினுள் பனித்திரை உண்டாகும். பனித்திரை உண்டானவுடனே முன்போல் திரவத்தின் எல்லைக்கோடு திரும்பும். இப்பொழுதும் மேலுறைக்குழாய் நீரின் வெப்ப நிலையைக் குறித்துக்கொளல் வேண்டும். குறித்துக்கொள்ளப்பட்ட வெப்ப நிலைகளின் சராசரி ‘நிலைமாறு வெப்பநிலை’ யாகும்.

(2) நிலைமாறு அழுத்தம் கண்டுபிடிக்கும் முறை :—மேலே யுள்ள சோதனையில் இரு வெப்பநிலைகளையும் குறிக்கும் போது U-குழாயின் காற்றுள்ள நுனியில் பாதரசமட்டத்தைக் குறித்துக் கொள்ள வேண்டும். முதலிலும் முடிவிலுமுள்ள காற்றின் அளவி லிருந்து உள்ளேயுள்ள காற்றின் அழுத்தத்தைக் கணக்கிடலாம். இதை 'P' எனக் கொள்வோம். U-குழாயின் இருகைகளிலு முள்ள ரசமட்டத்தின் வித்தியாசத்தை 'h' என்று வைத்துக் கொள்வோம்.

நிலைமாறு அழுத்தம் = P + h

(3) நிலைமாறு கனஅளவு கண்டுபிடித்தல் :—மற்ற இரண்டு நிலைமாறுமாறிலிகளைக் கணக்கிடுவதைவிட இது கடினம். இதை **அமகாடு** (Amagot) வின் சராசரி அடர்த்திமுறை (mean density method)யால் தீர்மானிக்கலாம்.

நிலைமாறு வெப்பநிலையின் அருகிலுள்ள வெப்பநிலைகளில் எடுத்துக்கொண்ட திரவத்தின் அடர்த்தியும் அதன் பூரித ஆவியின் (saturated vapour) அடர்த்தியும் கண்டுபிடிக்கப்படு கிறது. அடர்த்தியையும் வெப்ப நிலையையும் சம்பந்தப்படுத்தி ஒரு வரைகோடு (graph) வரையப்படுகிறது. திரவத்திற்கு ஒரு வரைகோடும் ஆவிக்கு ஒரு வரைகோடும் கிடைக்கும். இவை யிரண்டும் ஓர் இடத்தில் சேரு மிடமே 'நிலைமாறு அடர்த்தி'. சேருமிடம் தட்டையாக இருப்ப தால் சரியாகத் தெரிவதில்லை. இதற்காக ஒவ்வொரு வெப்ப நிலையிலும் திரவ அடர்த்திக்கும் பூரித ஆவி அடர்த்திக்கும் சராசரி கண்டுபிடிக்கப்பட்டு அந்தச் சராசரிகளை எல்லாம் சேர்த்து ஒரு கோடு வரையப்படு கிறது. இக்கோடு வெப்ப நிலையின் நீட்சிச்சார்பு (linear function) பெற்றதாக உள்ளது. இதை முதலிற் கண்டறிந்தவர்கள் **எல். கெயிலிடெட்** (L. Cailletet)டும் **ஈ. மத்தையாசும்** (E. Mathias) ஆவர். இதற்கு **'நேர் கோட்டு விட்ட விதி'** (Law of rectilinear diameter) எனப் பெயரிட்டார்கள். அக் கோடு எந்தப் புள்ளியில் மேலே கூறிய மற்ற இரண்டு வரைகோடுகளையும் வெட்டுகிறதோ அந்தப் புள்ளியே நிலைமாறு அடர்த்தியாகும்.

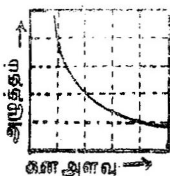


அடர்த்தி — வெப்பநிலை வரைகோடு

படம் 2.8

நிலைமாறு அடர்த்தியிலிருந்து எளிதாக நிலைமாறு கன அளவைக் கண்டறியலாம்.

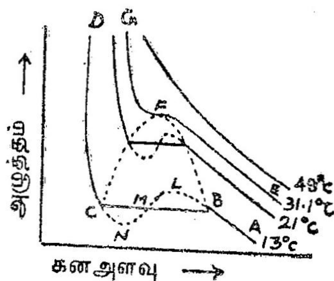
ஆண்ட்ரு (Andrews)சின் கார்பன்-டை-ஆக்சைடு சமவெப்ப நிலைக்கோடு (Isotherms)களும் நிலைத் தொடர்ச்சியும் (Continuity of state) :—மாறாத வெப்பநிலையில் அழுத்தத்தையும் கன அளவையும் சம்பந்தப்படுத்தி வரையும வரைகோட்டிற்குச் 'சமவெப்பநிலைக் கோடு' (isotherm) எனப்பெயர். ஓர் இலட்சியவாயுவுக்கு இககோடு எவ்வாறிருக்கும் என்பதைப் (படம் 2.9)லிருந்து காணலாம். இதுபோன்ற வரைகோடு செவ்வக ஹைபர்போலா (Rectangular hyperbola) என்று அழைக்கப்படுகிறது.



இலட்சிய வாயுவின் சமவெப்பநிலைக்கோடுகள்

படம் 2.9

நிலைமாறு வெப்பநிலையில் திரவத்திற்கும் வாயுவிற்குமுள்ள வேறுபாடு மறைகிறது. தாமஸ் ஆண்ட்ருஸ் (Thomas Andrews) என்பவர் 1869–ஆம் ஆண்டில் வாயுக்களின் நிலைமாறு குணங்களைச் சோதனையிட்டார். அவரது புகழ்வாய்ந்த சோதனைகள் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு வாயுவைப்பற்றியது. கார்பன்-டை-ஆக்சைடுக்கு வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் சமவெப்பநிலைக் கோடுகளை வரைந்தார். 50° சென்டிகிரேடிலிருச்கும் சம வெப்பநிலைக் கோடு (படம் 2.10) இலட்சிய வாயுவின் சம வெப்பநிலைக் கோட்டை ஒத்திருக்கிறது. 31°C சமவெப்பநிலைக் கோடு. சிறிது தூரம் F என்னும் இடத்தில் கிடைமட்டமாக இருந்து மறுபடி சிறிது அழுத்த மாற்றத்திற்குக் கன அளவில் பெரியதொரு மாற்றமளிககிறது. இக் கோட்டின் திடீர்த் திருப்பம திரவ கார்பன்-டை–ஆகசைடு உருவாவதைக் காட்டுகிறது. வெப்பநிலை குறையக்குறைய கிடைமட்டமான (horizontal) பகுதி நீண்டு கொண்டே வருவதைக காணகிறோம்.



கார்பன்டைஆக்சைடுவின் சமவெப்பநிலைக்கோடு

படம் 2.10

21°C சம வெப்ப நிலைக் கோட்டை எடுத்துக் கொள்வோம். AB என்னும் பகுதி

வாயுப்பகுதி எனலாம். கார்பன்-டை-ஆக்சைடு ஆவியின் கன அளவுச் சுருக்கத்தைக் காட்டுகிறது. B-யில் திரவம் தோன்றத் தலைப்படுகிறது. BC முழுவதும் கிடைமட்டமாக இருக்கிறது. அப்பொழுது வாயுவெல்லாம் அழுத்தம் மாறாத நிலையில திரவமாக மாற்றமடைந்துகொண்டே இருக்கிறது. C-யில் திரவ மாற்றம் பூர்த்தியடைகிறது. பிறகு CD என்னும் கோடு சற்றேறக்குறையச் செங்குத்தாக எழுகிறது. இப்பாகம் திரவத்தின் குணத்தைப் பிரதிபலிக்கிறது. திரவகோட்டில் அழுத்தம் மிகவுங் கூடினாலும் கன அளவில் மாற்றம் குறைவு. இக்குணம் திரவத்தின் குணமாகும்.

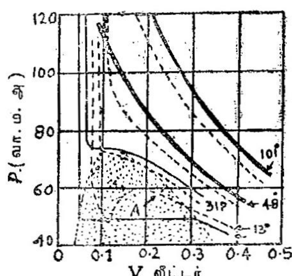
தலைகீழ்க் கோப்பை உருவமான (Parabola) புள்ளியிட்ட கோட்டிற்கு உள்ளே ஆவியும் திரவமுமே இடம் பெற்றிருக்கும். அதற்கு வெளியே திரவம் மட்டும் ஒருபுறமும் ஆவி மட்டும் மற்றொரு புறமும் இருக்கும்.

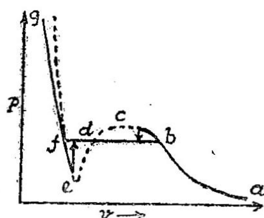
EFG-என்னும் சம வெப்பநிலைக்கோடு வாயுநிலைக்கும் திரவ நிலைக்கும் மத்தியிலுள்ள இடைநிலையைக் காட்டுகிறது. F என்னும் புள்ளியிலிருக்கும் கார்பன்-டை-ஆக்சைடு நிலை எல்லை மாறுநிலை (Critical State). அந்தப் புள்ளிக்கு 'நிலைமாறுபுள்ளி' (Critical point) என்றும் EFG என்னும் கோட்டுக்கு 'நிலைமாறு சமவெப்பநிலைக்கோடு' (Critical isotherm) என்றும் இந்த வெப்பநிலை 'நிலைமாறு வெப்பநிலை' (Critical temperature) என்றும் வழங்கப்படுகிறது.

இதுபோன்ற மாறுநிலைநோக்கு நிகழ்ச்சிகள் கார்பன்-டை-ஆக்சைடுக்கு மட்டுமன்றி மற்ற வாயுக்களுக்கும் பொருந்தும். ஒவ்வொரு வாயுவுக்கும் நிலைமாறுமாறிலிகள் வெவ்வேறும்.

வாண்டர்வால் சமன்பாடும் நிலைமாற்றமும்: —தாம்சன் (Thomson) என்பவர் 1871-ஆம் ஆண்டில வாண்டர்வால் மாறிலிகளான 'a', 'b' இரண்டிற்கும் சோதனை வாயிலான மதிப்பை எடுத்துக்கொண்டு அவைகளை வாண்டர்வால் சமன்பாட்டில் ஈடு (Substitute) செய்து கார்பன்-டை-ஆக்சைடுக்கான பல சமவெப்பநிலைக்கோடுகளை வரைந்தார். அக்கோடுகளுடன சோதனைவாயிலாகக் கிடைத்த சமவெப்பநிலைக்கோடுகளை ஒப்பிட்டார். இவையிரண்டையும் (படம் 2.11)ல் காண்க. நிலைமாறு வெப்பநிலைக் கோட்டிலும் அதன் மேல வெப்பநிலைகளிலுள்ள சமவெப்ப நிலைக் கோடுகளிலும் மாறுதல் இல்லை. வாண்டர்வால் சமன்பாட்டின் மூலம் கிடைத்த கோடும் சோதனை வாயிலாகக் கிடைத்த கோடும் பெரிதும் மாறுதலில்லாமல்

ஒற்றுமையாக விளங்குகின்றன. புள்ளியிட்ட கோடுகள் வாண்டர்வால் சமன்பாட்டின்படி வரைந்தவை.

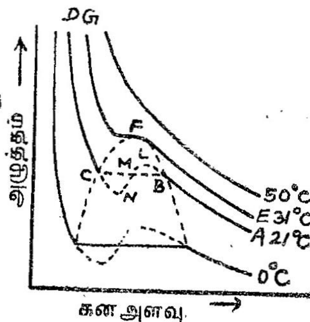




படம் 2.11

நிலைமாறு வெப்பநிலைக்குக் கீழுள்ள சமவெப்பநிலைக்கோடுகளில் மாற்றமிருக்கிறது. சோதனை வாயிலாகக் கிடைத்த கோடும் வாண்டர்வால் சமன்பாட்டால் கிடைத்த கோடும் ஒத்து வரவில்லை. சோதனை மூலம் கிடைத்த வாயுச்சமநிலைக் கோட்டிலுள்ள கிடைமட்டப் (horizontal) பாகத்திற்குப் பதிலாக அலை போலுள்ள பாகத்தை வாண்டர்வால் சமன்பாட்டுக் கோட்டில் காண்கிறோம்.

13°C-லுள்ள கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு சமவெப்பநிலைக் கோட்டை மாதிரிக்கு (படம் 2.12) எடுத்துக்கொள்வோம் ABMCD என்பது சோதனை வாயிலாகக் கிடைத்த கோடு. ABLMNCD என்பது வாண்டர்வால் சமன்பாடு வாயிலாகக்கிடைத்தகோடு. இக்கோடுகளில் BMC என்னும் கிடைமட்டச் சோதனைப் பாகத்திற்குப் பதிலாக BLMNC என்னும் புள்ளியிட்ட அலை பாகம் வாண்டர்வால் சமன்பாடு வாயிலாகக் கிடைத்துள்ளது. இவ்விடத்தில் ஒரே அழுத்தநிலைக்கு BMC என்னும் மூன்று கன அளவு மதிப்புகள் கிடைக்கின்



பல வெப்பநிலைகளில் கார்பன்டைஆக்சைடின் சமவெப்பநிலைக்கோடுகள்

படம் 2.12

றன. படத்தில் (படம் 2-12) காட்டியுள்ளபடி வெப்பநிலை கூடக் கூட இந்த அலைபாகம் குறுகிக்குறுகிக் கடைசியில் F என்னும் புள்ளியில் 31°C-டில் முடிகிறது. இப்புள்ளியில்மூன்று கனஅளவும் ஒரே கனஅளவில் ஒன்று சேர்கின்றன. இந்தப் புள்ளியே நிலைமாறு சமவெப்பநிலைக்கோட்டில் இருக்கும் நிலைமாறு புள்ளி. இப்புள்ளியில் அழுத்தம் Pc; கனஅளவு Vc; வெப்பநிலை Tc.

நிலைமாறு மாறிலிகளைக் கணக்கிடல் :—Pc, Tc என்னும் அழுத்த வெப்பநிலையில் V = Vc அல்லது

$$V - Vc = 0$$

$$(V - Vc)^3 = 0$$

$$V^3 - 3\,Vc\,V^2 + 3\,Vc^2\,V - Vc^3 = 0 \qquad —(1)$$

இந்த மூன்றடுக்குச்சமன்பாடு மேலே கூறப்பட்ட V-யின் மூன்று மதிப்புகளும் ஒன்றுகும்பொழுது பொருந்தும். இந்த நிலையில் வாண்டர்வால் சமன்பாட்டையும் கீழ் வருமாறு வருவிக்கலாம்.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$$Pv - Pb + \frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} - RT = 0$$

இந்தச் சமன்பாட்டை $\frac{V^2}{P}$ யால் பெருக்கி வந்தது

$$v^3 - bv^2 + \frac{av}{P} - \frac{ab}{P} - \frac{RTV^2}{P} = 0$$

இதை மாற்றி எழுதினல்

$$v^3 - \left(\frac{RT}{P} + b\right)v^2 + \frac{av}{P} - \frac{ab}{P} = 0 \qquad —(2)$$

இந்தச் சமன்பாட்டிற்கு மூன்று மூலங்கள் (root) உண்டு. இம் மூன்று மூலங்கள் ஒரு மூலத்தினுள் ஒன்றுபட்டிருக்கும்படி எழுதினல்

$$v^3 - \left(\frac{RTc}{Pc} + b\right)v^2 + \frac{av}{Pc} - \frac{ab}{Pc} = 0 \qquad —(3)$$

சமன்பாடு (1)உம் (3)உம் ஒத்திருக்கின்றன வாகையால்

(1)லுள்ள 3 Vc (3)லுள்ள $\frac{RTc}{Pc}+b$-க்குச் சமம்.

(1)லுள்ள 3 Vc^2 (3)லுள்ள $\frac{a}{Pc}$-க்குச் சமம்.

(1)லுள்ள Vc^3 (3)லுள்ள $\frac{ab}{Pc}$-க்குச் சமம்.

$$3\ Vc = \frac{RTc}{Pc} + b \qquad —(4)$$

$$3\ Vc^2 = \frac{a}{Pc} \qquad —(5)$$

$$Vc^3 = \frac{ab}{Pc} \qquad —(6)$$

சமன்பாடு (6)-ஐ, (5)-ஆல் வகுக்க

$$\frac{Vc^3}{3\ Vc^2} = \frac{ab}{Pc} \times \frac{Pc}{a}$$

$$\frac{Vc}{3} = b \text{ அல்லது } Vc = 3\ b \qquad —(7)$$

இந்த Vc மதிப்பைச் சமன்பாடு (5)-ல் ஈடு செய்ய

$$3 \times 3b \times 3b = \frac{a}{Pc}$$

$$Pc = \frac{a}{27\ b^2} \qquad —(8)$$

(7), (8) சமன்பாடுகளிற் கண்ட மதிப்பை (4)-ல் ஈடு செய்ய

$$3 \times 3b = \frac{RTc\ 27\ b^2}{a} + b$$

$$9b - b = \frac{RTc \times 27\ b^2}{a}$$

$$8b = \frac{Tc\ R\ 27\ b^2}{a}$$

$$Tc = \frac{8\,ab}{27\,Rb^2} = \frac{8a}{27\,Rb} \qquad \text{—(9)}$$

$$\frac{RTc}{Pc\,Vc} = \text{மாறிலி} = \frac{R\ 8a}{27\ Rb} \times \frac{27\ b^2}{a} \times \frac{1}{3\,b} = \frac{8}{3}$$

ஒரு வாயுவுக்கு a, b மாறிலிகளின் மதிப்புத் தெரிந்தால் (7), (8), (9) சமன்பாடுகளின் உதவியால் நிலைமாறு மாறிலிகளான Tc, Pc, Vc-ஆகியவைகளின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். Tc, Pc, Vc ஆகியவைகளின் மதிப்புத் தெரிந்திருந்தால் வாண்டர்வால் மாறிலிகளான a, b ஆகியவைகளின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

பாயில் வெப்பநிலை (Boyle temperature)யையும் எதிர்மாறு வெப்பநிலை (Inversion temperature)யையும் ஒவ்வொரு வாயுவுக்கும் அதனுடைய a, b மாறிலிகளிடமிருந்து கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகளின் உதவியால் வருவிக்கலாம்.

$$T_{\text{பாயில்}} = \frac{a}{Rb}$$

$$T_{\text{எதிர்மாறு}} = \frac{2\,a}{Rb}$$

T பாயில் என்பது Tc-யைவிடச் சற்றேறக்குறைய 4 மடங்கு இருப்பதைக் கவனிக்க.

ஒத்த நிலைகள் விதி (Law of corresponding states):—உண்மை வாயுக்கள் இலட்சிய வாயுவிலிருந்து மாறுபட்டு நடப்பதைக் கவனிக்கும்பொழுது இங்க மாறுபாட்டுக்கு மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள ஈர்ப்புச்சக்தியும் அவைகளின் சுயகனஅளவுமே முக்கிய காரணமாகும் என்பதைப் படித்தோம். இவையிரண்டும் வாயுவுக்கு வாயு மாறுபடுகின்றன. இதனாலேதான் ஒவ்வொரு வாயுவுக்கும் a, b ஆகியவைகளின் மதிப்பும் Pc, Tc, Vc ஆகியவைகளின் மதிப்பும் மாறுபடுகின்றன. ஆகையால் அழுத்தம், வெப்பநிலை, கனஅளவு ஆகியவைகளை Pc, Vc, Tc ஆகியவைகளின் விகிதமாகக் கொண்டு வரைபடம் வரைந்தால் அவ்வரைபடம் எல்லா வாயுக்களின் குணங்களையும் சித்திரிப்பதாக அமையும்.

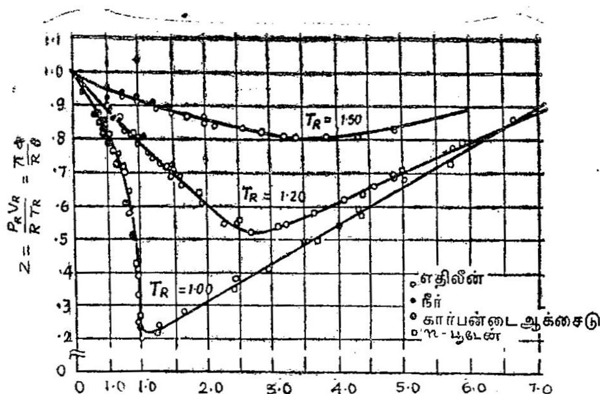
$$\frac{P}{Pc} = \pi; \quad \frac{T}{Tc} = \theta; \quad \frac{V}{Vc} = \phi$$

π, θ, φ ஆகியவை ' ஒடுக்கியமாறிகள் ' (Reduced variable) என்று அழைக்கப்படுகின்றன : π என்பது ஒடுக்கியஅழுத்தம் (reduced pressure); θ என்பது ஒடுக்கிய வெப்பநிலை (reduced temperature); φ என்பது ஒடுக்கிய கன அளவு (reduced volume).

இரண்டு பொருள்கள் ஒரே அளவுள்ள ஒடுக்கிய அழுத்த வெப்பநிலைகளில் இருந்தால் அவைகளின் ஒடுக்கிய கனஅளவும் ஒன்ருகவிருக்கும். இதுவே ஒத்த நிலைகளின் (Law of corresponding states) விதியாகும்.

பொருள்கள் ஒரே அளவுள்ள ஒடுக்கிய அழுத்த, வெப்ப, கனஅளவு நிலைகளில் இருப்பின் அவைகளை ஒத்தநிலைகளில் (corresponding states) இருக்கின்றன என்று கொளல்வேண்டும்.

கவுக் (Goug), ஜென்சு (Jensu) என்னும் இருவரும் ஒடுக்கிய வெப்ப, அழுத்த கனஅளவுகளையும் வைத்துக்கொண்டு வரை படங்கள் வரைந்தனர். எதிலீன் (Ethylene), நீர் (Water), கார் பன்-டை-ஆக்சைடு (Carbon-di-oxide) பூடேன் (n-Butane)



ஒடுக்கிய சமவெப்பநிலைக்கோடுகள்

படம் 2.13

போன்ற பொருள்களின் வரைபடம் ஒன்று (படம் 2-13) பக்கத்தில் இருக்கிறது. அதை நோக்கிஞல் இவை நான்கின் பண்புப் புள்ளி களும் ஒரே வரைகோட்டில் விழுவதைக் காணலாம்,

ஆகையால் பல வாயுதிரவப்பொருள்களின் பௌதிக, ரசாயன குணங்களை ஒப்பிடும்போது ஒரே படித்தான வெப்ப நிலைக்குப் பதிலாக ஒரே படித்தான ஒடுக்கிபவெப்பநிலையில் ஒப்பிட்டால் பொருத்தமாக இருக்கும் என்பது தெரியவருகிறது.

P, V, T ஆகியவைகளுக்குப் பதிலாக முறையே π Pc, θ Tc, ϕ Vc என்று மேலே கூறிய விகிதாசாரச் சமன்பாட்டின்படி வாண்டர்வால் சமன்பாட்டில் ஈடு (Substitute) செய்து

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT \text{ என்பதை}$$

$$\left(\pi Pc+\frac{a}{\phi^2 Vc^2}\right)(\phi Vc-b)=R\theta Tc \text{ என்று}$$

எழுதலாம்.

$$Pc=\frac{a}{27b^2}\;;\;Vc=3b\;;\;Tc=\frac{8a}{27Rb}$$

Pc, Vc, Tc-க்கு அதன் பதிலீடுகளை வைத்துச் சமன்படுத்தினால்

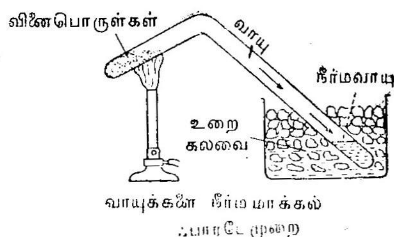
$$\left(\pi\frac{a}{27b^2}+\frac{a}{9\phi^2b^2}\right)(3\phi b-b)=R\theta\frac{8a}{27Rb}$$

$\frac{a}{27b^2}$-ஆல் வலது பக்கத்தையும் இடது பக்கத்தையும் வகுக்க

$$\left(\pi+\frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi-1)=8\theta \text{ கிடைக்கிறது.}$$

இதுவே **வாண்டர்வால் ஒடுக்கியநிலைச்சமன்பாடு (Vanderwaal's reduced equation of state).** இந்தச் சமன்பாட்டிற்கு வாண்டர் வால் சமன்பாட்டின் குறைகள் அத்தனையும் உண்டு.

வாயுக்களைத் திரவமாக்குதல் (Liquefaction of Gases):— 1823-ஆம் ஆண்டில் ஃபாரடே (Faraday) என்பவர் வாயுக்களைக் குளிருக்கும் அழுத்தத்திற்கும் ஒரே வேளையில் உட்படுத்திக் குளோரின் (Chlorine), சல்பர் டை ஆக்சைடு (Sulphur di Oxide), ஹைட்ரஜன் குளோரைடு (Hydrogen Chloride) ஹைட்ரஜன் சல்பைடு, (Hydrogen Sulphide), அமோனியா (Ammonia)



படம் 2·14

முதலிய வாயுக்களைத் திரவமாக்கினர். அவர் தலைகீழ் வைக்கப்பட்ட V-உருவமுள்ள குழாயின் ஒரு கையில் வாயுவைத் தயாரித்தார் (படம் 2-14). மற்றொரு கையை உறைக்கலவை (Freezing mixture)யினுள் வைத்தார். தயாரிக்கும் கையைச் சூடு செய்தால் அழுத்தம் கூடி அதன் சுயஅழுத்தத்தாலேயே உறைக்கலவையினுள் வைக்கப்பட்ட கையில் வாயுவின் திரவம் காணப்பட்டது. இம்முறையில் நைட்ரஜன் (Nitrogen), ஹைட்ரஜன் (Hydrogen), ஆக்சிஜன் (Oxygen) முதலியவற்றை அவரால் திரவமாக்க இயலவில்லை. ஆகையால் இவ்வாயுக்களை அவர் நிலையான வாயுக்கள் (Permanent gases) என்று அழைத்தார்.

1869-ஆம் ஆண்டில் ஆன்ட்ரூஸ் என்பவர் கார்பன்-டை-ஆக்சைடு வாயுவைப் பலசோதனைகளுக்கு உட்படுத்தி நிலைமாறு வெப்பநிலையின் முக்கியத்துவத்தை அறிந்தார். எந்த வாயுவையும் நிலைமாறு வெப்பநிலைக்குக் குறைவான வெப்பநிலையை அடையச் செய்தால் அழுத்தத்தின் உதவியால் அதைத் திரவமாக்கலாம் என்பது தெரியவந்தது. இது தெரியாததாலேதான் பாரடே சில வாயுக்களை நிலையுள்ள வாயுக்கள் என்று அழைத்தார். தற்பொழுது எல்லா வாயுக்களும் திரவமாக்கப்பட்டுள்ளன.

வாயுக்களைத் திரவமாக்கக் கீழ்க்கண்ட தேவைகளைப் பூர்த்தி செய்ய வேண்டும்.

(1) வாயுக்களை ஈரமற்றவைகளாக்கிக் கொள்ள வேண்டும். ஈரமிருந்தால் பனிக்கட்டி உண்டாகும்.

(2) நிலைமாறு வெப்பநிலைக்குக் கீழ் வாயுவின் வெப்பநிலையைக் கொணர வேண்டும். எவ்வளவு குறைவான வெப்பநிலையிலிருக்கிறதோ அவ்வளவு எளிதாகத் திரவம் ஏற்படும்.

(3) நிலைமாறு வெப்பநிலைக்குக் கொண்டுவந்த பிறகு வாயுவை ஒரு குறிப்பிட்ட அழுத்தத்திற்கு உள்ளாக்கினல் மட்டுமே திரவமாக மாறும். மிகக்குறைந்த வெப்பநிலையில் மிகக் குறைந்த அழுத்தம் போதுமானது. ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில்ஒரு குறிப்பிட்ட அழுத்தம் தேவை. அந்த அழுத்தத்திற்கு மேல் போகலாம்; ஆனல் குறையக்கூடாது. குளிரவைக்கும் முறைகள்:

(1) உறைக் கலவை (Freezing mixture) முறை

(2) எளிதில் ஆவியாக மாறும் திரவங்களையும் திரவக்காற்றையும் திரவவாயுக்களையும் ஆவியாக மாற்றும்போது வெப்பநிலை (Temperature) குறைகிறது.

(3) ஜோல் தாம்சன் விளைவு (Joule Thomson effect) முறை

(4) வாயுவின் "வெப்பம் மாரு" (Adiabatic) வேலை முறை

(5) வெப்ப மாறாக் (Adiabatic) காந்த இழப்பு (Demagnetisation) முறை.

(1) **உறைக் கலவை (Freezing mixture) முறை :** சோடியம் குளோரைடு (Sodium chloride) கால்சியம் குளோரைடு (Calcium chloride) பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு (Potassium hydroxide) இவைகளுள் ஒன்றைப் பனிக்கட்டியுடன் கலவையாக்கினால் 0°Cக்குக் கீழ் வெப்பநிலை குறைகிறது. முதலாவதாகப் பனிக் கட்டி உருக வெப்பம் தேவை. இரண்டாவதாகப் பொருள்கள் நீரில் பொழுது வெப்பத்தை எடுத்துக் கொள்ள வல்லன. இவ்விரண்டு கரையும் வெப்ப ஏற்புத்தன்மையாலேதான் உறைக் கலவை குளிர வைக்கப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

காட்டாக 100 பாகம் பனிக்கட்டியும் 33 பாகம் சோடியம் குளோரைடும் சேர்ந்த கலவை—21°C வெப்பநிலை வரையில் கொடுக்கிறது. 100 பாகம் பனிக்கட்டியும் 30 பாகம் கால்சியம் குளோரைடும் சேர்ந்த கலவை—54·8°C வரையில் வெப்ப நிலையைக் குறைக்கிறது. 100 பாகம் பனிக்கட்டியும் 32 பாகம் பொடாசியம் ஹைட்ராக்சைடும் சேர்ந்த கலவை—65°C வரையில் கொடுக்கிறது.

(2) **திரவ நிலையிலுள்ள வாயுக்களை ஆவியாக மாற்றுதலால் குளிர வைத்தல் (Cascade Process) :—** ஒரு வாயுவானது திரவநிலையில் இருக்கும்போது குறைந்த அழுத்தத்தில் ஆவியாக மாறினால் வெப்பநிலை குறைகிறது. காட்டாக, திரவ சல்பர்-டை-ஆக்சைடு (Sulphur di Oxide) ஆவியாக மாறும் போது—10°C வெப்ப நிலையைத் தருகிறது. திரவ அமோனியா (Ammonia)—33.4°C வெப்ப நிலையையும் திரவ கார்பன்-டை-ஆக்சைடு (Carbon di Oxide)—78·5°C-ஐயும் எதிலீன் (Ethylene) —103·7°C யையும், திரவ நைட்ரஜன்—196°C ஐயும் திரவ ஹைட்ரஜன்—251°C ஐயும், திரவ ஹீலியம்—269°-லிருந்து—272°C வரையிலும் தருகின்றன.

பிக்டெட் (Pictet) என்பவர் இம்முறையைக் கையாண்டு முதலில் திரவ சல்பர்-டை-ஆக்சைடை ஆவியாக மாற்றுவதன் மூலம் கார்பன்-டை-ஆக்சைடைத் திரவமாக்கினார். பிறகு திரவ கார்பன் டை ஆக்ஸைடை ஆவியாக மாற்றுதல் மூலம், ஆக்சிஜன் வாயுவைக் குளிரவைத்து வேண்டிய அழுத்தத்தின் பயனாகத் திரவ ஆக்சிஜனைப் பெற்றார். இம்முறையைக் கையாண்டு பற்பல நிலைவாயுக்களைத் (Permanent gases) திரவமாக்கினார். இம்முறையின் பெயர் ‘ காஸ்கேடு முறை’ (Cascade process).

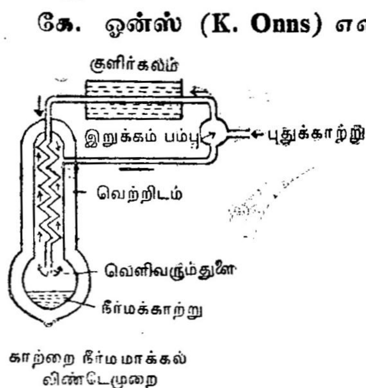
(3) **ஜோல் தாம்சன் விளைவு (Joule Thomson Effect) :—** 0°Cக்கும் 100°Cக்கும் இடையேயுள்ள வெப்பநிலையில் சுருக்கி

வைக்கப்பட்ட வாயு ஒரு சிறு துவாரம் வழியாகவாவது சல்லடைத் துவாரமுள்ள அடைப்பான் வழியாகவாவது திடீரென விரிவடைந்தால் வெப்பநிலை குறைந்து குளிரடைகிறது. மூலக்கூறுகளுக்கு இடையேயுள்ள கவர்ச்சியை எதிர்த்து விரிவடைய வேண்டியிருப்பதால் அதற்கு ஆற்றல் தேவை. அந்த ஆற்றல் வாயுவினுள்ளிருந்தே எடுக்கப்படுகிறது. ஆகையால் வெப்பம் தணிகிறது. இதற்குத் 'ஜோல் தாம்சன் விளைவு' என்று பெயர்.

ஹைட்ரஜன் (Hydrogen) வாயுவையும் ஹீலியம் வாயுவையும் ஜோல் தாம்சன் விளைவுக்கு உட்படுத்தினால் குளிருவதற்குப் பதிலாக வெப்பநிலை அதிகரிக்கிறது. இதற்கான காரணம் தற்பொழுது தெரிந்திருக்கிறது. ஒவ்வொரு வாயுவுக்கும் எதிர் மாறு வெப்பநிலை (Inversion temperature) என்று ஒன்று உண்டு. சாதாரண வாயுக்களுக்கு இது 100°Cக்கு மேல் உள்ளது. அதனாலேதான் ஜோல் தாம்சன் விளைவினால் இவைகளைக் குளிரச் செய்ய முடிகிறது. ஹைட்ராஜனுக்கும் ஹீலியத்துக்கும் முறையே எதிர்மாறு வெப்பநிலை—79°Cம் —240°Cம் ஆகும். நாம் ஜோல் தாம்சன் விளைவை வாயுவின் எதிர்மாறு வெப்பநிலைக்குமேல் பயன்படுத்தினால் அவ்வாயு வெப்பமடையும். அதற்குக் கீழ்ப் பயன்படுத்தினால் குளிரடையும்.

டேவார் (Dewar) என்பவர் ஹைட்ரஜனை முதலில் திரவக் காற்றைக் கொண்டு—200°Cக்குக் குளிர வைத்தார். பிறகு ஜோல் தாம்சன் விளைவினால்-252·8°Cக்குக் குளிரவைத்துத் திரவமாக்கினார்.

கே. ஒன்ஸ் (K. Onns) என்பவர் ஹீலியத்தை—258°Cக்கு ஹைட்ரஜன் திரவத்தைக் குறைந்த அழுத்தத்தில் ஆவியாக மாற்றி அதன் துணைகொண்டு குளிர வைத்தார். (ஹீலியத்தின் எதிர்மாறு வெப்ப நிலை—240°C) பிறகு ஜோல் தாம்சன் விளைவால் அதைத் திரவமாக மாற்றினார் (ஹீலியத்தின் நிலை மாறு வெப்ப நிலை—268°C).



காற்றை நீர்மமாக்கல்
லிண்டேமுறை

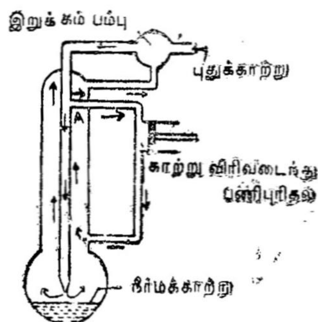
படம் 2.15

ஜோல் தாம்சன் விளைவைப் பயன்படுத்தி லிண்டே (Linde) என்பவர் 1825ஆம் ஆண்டில் முதன்முதலில் காற்றைத் திரவக்காற்றாக மாற்றினார்.

காற்றை ஈரமற்றதாக மாற்றிக் கார்பன் டை ஆக்சைடு வாயுவை நீக்கிப் பிறகு 200 வா. ம. அழுத்தத்திற்கு அழுத்திக் குளிர் கலம் (Condenser) வழியாக அனுப்பிக் குளிரவைக்க வேண்டும். குளிரவைத்து அழுத்தப்பட்ட காற்று பிறகு ஒரு சுற்றுச் சுருள் (Spiral) குழாய்வழியாக ஒரு சிறு துவாரமுள்ள நுனியை (படம் 2-15) வந்தடைந்து திடீரென விரிவடைகிறது. இப்பொழுது **ஜோல் தாம்சன் விளைவால்** காற்றுக் குளிரடைகிறது. இவ்வாறு குளிரடைந்த காற்றை உள்வரும் காற்றுக்குழாய்ச் சுவருக்கு வெளியேயுள்ள ஒரு புறக்குழாய் வழியாக வெளிச்சென்று மறுபடியும் உட்குழாயை அடைகிறது. மறுபடியும் உட்குழாயின் நுண்ணிய நுனிவழியாக ஜோல் தாம்சன் விளைவு நடைபெறுகிறது. இதுபோலப் பலதடவை விளைவு புரிந்தபின் நுனியின் அடியில் காற்று திரவமாக மாறுகிறது.

4. வெப்பமாறு (Adiabatic) வெளிவேலை செய்வதன் மூலம் குளிரவைத்தல்:—ஒரு வாயு அதை அழுத்திப் பிடித்திருக்கும் அழுத்தத்திற்கு எதிராக விரிவடையும்போது வேலைசெய்கிறது. இவ்வேலைசெய்யும்பொழுது அதில் சம்பந்தப்பட்ட எல்லாத் துணைக் கருவிகளும் வெப்பத்தை வெளியில் கடத்தவோ உள்ளே நுழைக்கவோ முடியாதமுறையில் அமைக்கப்பட்டிருந்தால் இந்த விரிவடையும் செய்கைக்கு 'வெப்பமாறு விரிவடைதல் (Adiabatic expansion)' என்று பெயரிடப்பட்டுள்ளது. இந்த வேலைக்கான ஆற்றலை உள்ளேயுள்ள வாயுவினிடமிருந்தே பெறுவதால் வாயு ஆற்றலை இழந்து குளிரடைகிறது. இம்முறையில் வாயுவை மாற்றி மாற்றிச் சுருங்கவும் விரிவடையவும் செய்து **கேய்லிடெட் (Cailletet)** என்பவர் திரவமாக்கினார். இம்முறையில் திரவமாக்கப்பட்டவை அசெடிலீன் (acetylene), நைட்ரஸ் ஆக்ஸைடு (Nitrous Oxide) கார்பன்மானாக்சைடு (Carbon-mon-Oxide), ஆக்சிஜன் (Oxygen) போன்றவையாகும்.

இம்முறையைக் கொண்டே **கிளாடி (Claude)** என்பவர் காற்றைத் திரவமாக்கினார். அவரால் பயன்படுத்தப்பட்ட துணைக்கருவி படம் 2-16-ல் வரையப்பட்டுள்ளது.



காற்றை நீர்மமாக்கல் கிளாடி முறை

படம் 2.16

ஈரமும் கார்பன் டை ஆக்சைடும் நீக்கப்பட்ட காற்றை 40 வா. ம.

அழுத்தத்திற்கு உள்ளாக்கினர். இப்படி நெருக்கப்பட்ட காற்று ஒரு வாயு எந்திரத்தின் பிஸ்டனை வெப்பமாரு (adiabatic) முறையில் தள்ளப் பயன்படுத்தப்பட்டது. இவ்விரிவால் காற்று குளிருகிறது. குளிர்ந்த காற்று வெளியே அனுப்பப்பட்டு மறுபடியும் உட்குழாய் வழியாகவந்து இயந்திரப் பிஸ்டனை முன் போலவே தள்ளுகிறது. வெளியே அனுப்பப்படும் காற்று உள்வரும் காற்றைக் குளிரச் செய்கிறது. காற்று உட்புகும் குழாய் மற்றொரு குழாயின் உள்ளே வைக்கப்பட்டுள்ளது. இவ்விரண்டுக்கும் நடுவேயுள்ள (annular) வழியின் வாயிலாகக் குளிர்ந்த காற்று வெளியே தள்ளப்படுகிறது. மாறிமாறி இம் முறையை அதே அளவுள்ள வாயுவின் மேற் கையாண்டு திரவம் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

5. வெப்பமாருக் காந்த இழப்பு (**adiabatic demagnetisation**) முறையாற் குளிரவைத்தல்: *1926*-ம் ஆண்டில் டிபை(**Debye**) என்பவரும் *1927*-ஆம் ஆண்டில் கையாக்கு (**Giaque**) என்பவரும் தனியாக இம்முறை வழியாகக் குளிரவைத்தார்கள்.

ஒரு காந்தப்பொருள் வெப்பமாரு (adiabatic) முறையில் காந்தத்தை இழந்தால் குளிரடைகிறது என்னும் தத்துவத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டது இம்முறை. இம்முறையில் பாராமாக்னெடிக் (Paramagnetic) உப்புகளான கடோலினியம் சல்பேட் (Gadolinium Sulphate), சீரியம்ஃபுளோரைடு (Cerium Fluoride), பொட்டாசியம் குரோம் ஆலம் (Potassium Chrome Alum) முதலியவை பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இம்முறையை முதலில் குறைந்த வெப்பநிலைக்குக் கொண்டு வந்த பிறகுதான் பயன்படுத்துகிறார்கள். இப் பாராமாக்னெடிக் பொருள்களின் மூலக்கூறு அயனிகள் (ions) ஒவ்வொன்றும் ஒரு சிறு காந்தம்போல் நடந்துகொள்கிறது. ஒன்றுக்கொன்று முரண்பட்ட திசையில் திருப்பிக்கொண்டு இருக்கின்றன.

இந்த உப்புக்களில் ஒன்றினுள் குளிரவைக்க வேண்டிய பொருளை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். சோதனைத் துணைக் கருவிகள் யாவற்றையும் *30,000* கௌஸ் (Gauss) அளவுள்ள காந்தப் புலத் (Magnetic field) தினுள் வைக்க வேண்டும். அதைச் சுற்றிலும் ஹீலியம் திரவத்தை வைத்து அதைக் குறையழுத்தத்தில் ஆவியாக மாற்றி 1°A வெப்பநிலைக்குக்கொண்டுவருகிறார்கள். காந்தத்தால் மூலக்கூறு அயனிகள் நேரே வகுக்கப்பட்டு நிற்கின்றன. இதனால் வெப்பம் வெளியிடப்பட்டு அந்த வெப்பத்தை

வெளியிலுள்ள திரவஹீலியம் முன்னதாகவே எடுத்துக் கொண்டிருக்கும். கடைசியாக வெளியிலுள்ள ஹீலிய திரவத்தை நீக்கி விட்டுத் துணைக் கருவியை வெப்பம்மாறு நிலையில் வைத்துக் காந்தப் புலத்தையும் நீக்கிவிட வேண்டும். காந்த இழப்பினால் உப்பு மேலும் குளிரடைகின்றது. இதனால் அதில் வைக்கப்பட்டுள்ள பொருளும் 1°A கீழ் குளிரடைகிறது. ஹாஸ் (Hass)ஸும் வியர்சுமா (Wiersma)வும் லேடன் (Layden) என்னும் ஊரில் இம்முறையைக் கையாண்டு 0·003°A வெப்பநிலையைப் பெற்றனர். இதுவே இப்பொழுது நாம் பெற்றிருக்கும் குறைந்த வெப்பநிலையாகும்.

வினாக்கள்

1. வாயு விதிகளிலிருந்து வாயு சமன்பாட்டை வருவிக்க.

2. வாயு மாறிலி R-ஐ (1) லிட்டர் அட்மோஸ்பியர். (2) எர்க், (3) கலோரி/டிகிரி/கிராம் மோல் என்னும் அலகுகளில் கணக்கிடுக.

3. கிரகாமின் வியாபாரத்தில் விதியை விளக்குக.

15. க.செ.மீ. ஹைட்ரஜன் 25 செகண்டில் ஒரு சோதனையில் வியாபித்தது. அதே வேளையில் அதே நிலையில் வியாபித்த சல்பர்-டை ஆக்சைடு வாயுவின் கன அளவு யாது ?

4. அழுத்தம் மாறாதிருக்கும் போது ஹைட்ரஜன், வாயு A, வாயு B ஆகியவை மூன்றும் ஒரு குறிப்பிட்ட துளைச்சுவர் வழியாக ஒரே கனஅளவு விரவல் (Diffusion) புரிவதற்கு முறையே 2 வினாடி, 7.5 வினாடி, 9·9வினாடி எடுத்துக் கொண்டன. A வாயு, B வாயுக்களின் மூலக்கூறெடையைக் காண்க.

5. வாயுவின் சராசரிச் சுயபாதை, மோதல் அடுக்கம் (Collision number), மோதல் விட்டம் ஆகியவைகளை விளக்குக.

6. வாயுக்கள் பாயில் விதியினின்று விலகுதலுக்கான (deviation) காரணங்களை விவரிக்க.

7. கார்பன்-டை-ஆக்சைடின் குணங்களையும் ஆண்ட்ருவின் சோதனைகளையும் பற்றி எழுதுக. ஏன் நிலையான வாயுக்கள் (Permanent gases) முன்னமேயே திரவமாக்கப்படவில்லை ?

8. வாண்டர்வால் சமன்பாட்டின்படி நடக்கும் ஒரு வாயுவுக்கு $\frac{R\ Tc}{Pc\ Vc} = \frac{8}{3}$

என்பதைச் சரியா என சோதித்துப் பார்க்க சாதாரண வாயு இச்சமன்பாட்டின்படி எவ்வளவு தூரம் நடக்கிறது ?

9. குளிரை விளைவிக்க எடுத்துக் கொண்ட முறைகள் யாவை? அவைகளை விவரிக்க. இதுவரையில் பெறப்பட்ட மிகக்குறைந்த வெப்பநிலை யாது ? அது எவ்வாறு கிடைத்ததென்பதை விவரிக்க.

3. வேதிச் சமநிலை

(Chemical Equilibrium)

மீள் வினை (Reversible reaction) :—ஈதைல் ஆல்ககாலை (ethyl alcohol) அசெடிக் அமில (acetic acid) த்துடன் சேர்த்து ஆவிமீள் குளிர்கலத் (Reflux condenser)துடன் கூடிய ஒரு குடுவையில் வைத்துச் சூடுபடுத்தினுல் ஈதைல் அசெட்டேட்டும் (ethyl acetate) நீரும் விளைகின்றன. ஈதைல் ஆல்ககாலும் அசெடிக் அமிலமும் முழுவதும் வினைபடாமலிருப்பினும் வினை நின்றுவிட்டது போல் தோன்றுகிறது. வெப்பநிலை மாருதிருப்பின் இந்நிலை மாறுபடாமலிருக்கிறது. இந்நிலைக்குச் 'சமநிலை (Equilibrium)' எனப் பெயர். வினை நின்றுவிட்டதுபோல் தோன்றினும் நேர்வினை (Forward reaction) யில் ஈதைல் ஆல்கஹாலும் அசெடிக் அமிலமும் வினை புரிந்து ஈதைல் அசெட்டேட்டையும் நீரையும் விளைவிக்கிறது. அதே வேளையில் எதிர்வினையில் (Backward reaction) ஈதைல் அசெட்டேட்டும் நீரும் வினை புரிந்து ஈதைல் ஆல்கஹாலையும் அசெடிக் அமிலத்தையும் கிடைக்கச் செய்கிறது. இவ்விரண்டு வினைகளின் வேகமும் சமமாக இருத்தலால் வினை நின்றுவிட்டதுபோல் தோன்றுகிறது. இதுபோன்ற சமநிலைக்கு 'இயக்கச் சமநிலை (Dynamic equilibrium)' எனப்பெயர். பெரும்பாலும் எல்லா வினைகளும் இது போல நேர் எதிர் (மீள்) வினைகளே. சமநிலைகளும் இயக்கச் சமநிலைகள்தாம்.

வேதிச் சமநிலைகளை இருவகைப்படுத்தலாம்:—(1)சமச்சீருள்ள சமநிலை (Homogeneous equilibrium):—

இதில் வினைபடுபொருளும் விளைபொருளும் ஒரே நிலைமை (Phase)யிலிருக்கும். அதாவது எல்லாம் வாயு நிலையிலிருக்கலாம். அல்லது தனி நீர்மம் அல்லது தனித் திடநிலையிலிருக்கலாம். (2) சமச்சீரற்ற சமநிலை (Heterogeneous equilibrium) : இதில் திடப்பொருளும் வாயுவும் அல்லது திடப்பொருளும் நீர்மமும் அல்லது நீர்மமும் வாயுவும் அல்லது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட திடப்பொருள்களும் இருக்கலாம்.

நிறை தாக்க விதி (Law of mass action):—1867-ஆம் ஆண்டில் குல்ட்பர்க் (Guldberg) என்னும் விஞ்ஞானியும் வாகே (Waage) என்னும் விஞ்ஞானியும் சேர்ந்து பல ஆய்வுகளின் விளைவாக நிறைதாக்க விதியைக் கண்டுபிடித்தனர். இவ்விதியின்படி "ஒரு அமைப்பிலுள்ள வேதி வினையின் வேகம் வினைபடு பொருள்களின் கிளர்வு நிறைகளின் (active mass) பெருக்குத் தொகைக்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும்". பெரும்பாலும் கிளர்வு நிறை மோலார் அடர்வை (molar concentration)க் குறிக்கும்.

கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள மீள்வினையை எடுத்துக் கொள்வோம்.



$$A + B \rightleftharpoons G + H$$

வினைபடுபொருள் விளைபொருள்

குறிப்பிட்ட நேரத்தில் A, B, G, H ஆகியவைகளின் மோலார் அடர்வை முறையே [A], [B], [G], [H] என்று குறிப்போமானால் நிறைதாக்க விதியின்படி

நேர் வினையின் வேகம் $\propto$ [A] [B] அல்லது

$$= k_1 [A] [B]$$

k_1 என்பது நேர்வினை வேக மாறிலி (Velocity constant)

எதிர்வினையின் வேகம் $\propto$ [G] [H] அல்லது

$$k_2 [G] [H]$$

k_2 என்பது எதிர்வினை வேக மாறிலி

சமநிலையில் இருக்கும்போது நேர்வினையின் வேகமும் எதிர்வினையின் வேகமும் சமமாக இருக்கும்.

$$k_1 [A] [B] = k_2 [G] [H]$$

$$\therefore \frac{k_1}{k_2} = \frac{[G]\ [H]}{[A]\ [B]} = k_c$$

K_c என்பது சமநிலை மாறிலி (Equilibrium constant). ஒரு மூலக்கூறுக்கு மேற்பட்ட எண்ணிக்கையில் ஒவ்வொரு வினைபடு பொருளும் விளைபொருளும் சமநிலையில் ஈடுபடுமேயானால் கீழ் வருமாறு :



$$\alpha A + \beta B + \ldots = gG + hH + \ldots$$

சமன்பாட்டை எழுத வேண்டும். $\alpha, \beta, g, h \ldots$ என்பவை முறையே மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைக் காட்டுகின்றன. பிறகு

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[G]^g\ [H]^h \ldots}{[A]^\alpha\ [B]^\beta \ldots} = K_c$$

பொருள்களின் அடர்வைக் குறிக்க மோலார் அடர்வைப் பயன் படுத்தும்போது Kc என்னும் குறியீட்டைப் பயன்படுத்துகிறோம், வாயுப் பொருள்களின் அடர்வைக் குறிக்க மோலார் அடர்வையும் பயன்படுத்தலாம். பகுதியழுத்தத்தையும் (Partial pressure) பயன்படுத்தலாம். பகுதியழுத்தத்தைப் பயன்படுத்தும்போது K_p என்னும் குறியீடுள்ள சமநிலை மாறிலியைப் பயன்படுத்த வேண்டும். விளைபொருள்களின் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கைக்கு வினைபடுபொருள்களின் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை சமமாக விருப்பின் $K_c = K_p$ ஆகும். எண்ணிக்கைகள் வேருக இருப்பின் $K_c \neq K_p$.

K_c-க்கும் K_p-க்கும் உள்ள உறவு :—வினைபடு பொருள்களும் விளைபொருள்களும் இலட்சியவாயுக்களெனக் கொள்வோம்.

ஒரு மோலுக்கு PV = RT என்பது வாயுச் சமன்பாடு.

P = பகுதியழுத்தம்

$$P = \frac{RT}{V} = RTC \text{ அல்லது } C = \frac{P}{RT}$$

இதைக் கீழுள்ள சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்

$$K_c = \frac{[G]^g\ [H]^h \ldots}{[A]^\alpha\ [B]^\beta \ldots}$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{P_G}{RT}\right)^g \left(\frac{P_H}{RT}\right)^h \ldots}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^\alpha \left(\frac{P_B}{RT}\right)^\beta \ldots}$$

$$= \frac{P_G^g\ P_H^h \ldots}{P_A^\alpha\ P_B^\beta \ldots} \times (RT)^{(\alpha + B \cdots) - g + h \ldots)}$$

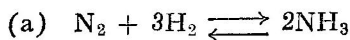
$$\frac{P_G^g\ P_H^h \ldots}{P_A^\alpha\ P_B^\beta \ldots} = K_p$$

$$\therefore K_c = K_p (RT)^{\Delta n}$$

Δ n-என்பது வினைபடுவாயுப் பொருள்களின் மூலக்கூறுகள் எண்ணிக்கையிலிருந்து விளைபொருள்களின் மூலககூறுகளின் எண்ணிக்கையைக் கழித்துப். பெறுவதாகும். Δn-பூஜ்யமாக விருந்தால் $K_c = K_p$.

சமநிலை மாறிலியை வருவிக்கும்பொழுது வலது பக்க மிருக்கும் விளைபொருள்களின் அடர்வுகளைப் பின்னத்தின் மேலி

லக்கத்திலும் (Numerator) வினைபடுபொருள்களின் அடர்வுகளைக் கீழிலக்கத்திலும் (Denominator) எழுதுவது வழக்கம். சமநிலையை எதிரிடையாக (Reverse) எழுதினால் மாறிலியின் மதிப்பு தலைகீழாகிவிடும். காட்டாக

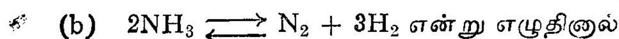


(a) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\,[H_2]^3}$$

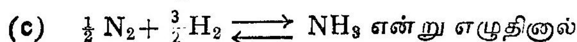
$K_c = 0{\cdot}48\ (450^\circ C)$

எல்லாம் வாயுநிலையிலிருப்பதாகக் கொள்ள வேண்டும்.



(b) $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ என்று எழுதினால்

$$K_c = \frac{[N_2]\,[H_2]^3}{[NH_3]^2}\ ;\ K_c = \frac{1}{0{\cdot}48} = 2{\cdot}1 (450^\circ C)$$



(c) $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \rightleftharpoons NH_3$ என்று எழுதினால்

$$K_c = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{\frac{1}{2}}\,[H_2]^{\frac{3}{2}}} = \sqrt{0{\cdot}48} = 0{\cdot}7$$

லீ சாட்லியர்—பிரான் விதி (Le Chatelier—Brawn Principle) :—இவ்விதி பலவகைப்பட்ட சமநிலைக்கும் பொருந்தும். இவ்விதியாவது : "ஓர் அமைப்பில் (Spstem) சமநிலையை நிர்ணயிக்கும் மாறிகளான அழுத்தம், வெப்பம், அடர்வு போன்றவைகளில் ஏதாவது ஒன்றில் மாற்றம் ஏற்படுமாயின் அவ்வமைப்பு அம்மாற்றத்தின் விளைவை எதிர்க்கும் வகையில் செயல்புரிந்து சமநிலையை மாற்றும்."

இவ்விதியின் பயனை அமோனியா (NH_3) சல்பர் டிரை ஆக்சைடு (SO_3), நைட்ரிக் ஆக்சைடு (NO) முதலிய சேர்மங்களின் தொகுப்பு (Synthesis) முறையில் காணலாம்.

இவ்விதியின்படி எச்சமன்பாட்டிலும் விளைபொருளை நீக்கினால் வினை இடமிருந்து வலமாக நகர்ந்து அவ்விடத்தை நிரப்ப அதிக விளைபொருளைக் கொடுக்கும். இதை வேதிச்சமநிலையின் உதவியாலும் விளக்கலாம். வேதிச்சமநிலையின் சமநிலை மாறிலி வருவ, விளைபொருளின் அடர்த்தியை, மேலிலக்கத்திலும், வினைபடுபொருளின் அடர்த்தியை கீழிலக்கத்திலும், எழுதுகிறோம். விளைபொருளை நீக்கி அதனடர்த்தியைக் குறைக்கும்போது வினைபடுபொருள் தன்னடர்த்தியைக் குறைக்க விளைபொருளாக விரைவில் மாற்றமடைகிறது.

ஒரு வினை வெப்ப உமிழ் வினையாகவிருக்கும்போது வெளியில் குளிர்வித்துஅவ்வெப்பத்தை நீக்கினால் லீ சாட்லியர் விதிப்படி அவ்வெப்பத்தை நிரப்ப அதிக வினைபடுபொருள் விளைபொருளாக மாறும். வினையானது வெப்பம் கொள் வினையாகவிருக்கும் போது வெப்ப நிலையை அதிகரிக்க அதிகரிக்க மிகையான விளைபொருள் உண்டாகும்.

சமன்பாட்டில் விளைபொருளின் மூலக்கூறெண்ணிக்கை வினைபடுபொருளின் மூலக்கூறெண்ணிக்கைக்குக் குறைவாகவிருக்கும்போது லீ சாட்லியர் விதிப்படி அழுத்தத்தை அதிகரித்தால் விளைபொருளும் அதிகரிக்கும் (உ-ம். அமோனியா உற்பத்தி) விளைபொருளின் மூலக்கூறெண்ணிக்கை வினைபடுபொருளின் மூலக்கூறெண்ணிக்கையை விட அதிகமாயிருக்கும்போது குறையழுத்தம் அதிக விளைபொருளைக் கொடுக்கும் (உ-ம். பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவின் பிரிகை). விளைபொருளின் மூலக்கூறெண்ணிக்கையும் வினைபடுபொருளின் மூலக்கூறெண்ணிக்கையும் சமமாகவிருக்கும்போது அழுத்தம் விளைபொருளினளவை மாற்றாது (உ-ம். வாயுநிலையில் ஹைட்ரஜனும் அயோடினும் சேர்ந்து ஹைட்ரஜன் அயோடைடுவை விளைவித்தல்).

அமோனியா $[NH_3]$ த் தொகுப்பு முறை :—

$N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3+$ 22400 காலரிகள். இச்சமன்பாட்டின் இடது பக்கத்தில் 4 மூலக்கூறுகள் இருக்கின்றன. வலது பக்கத்தில் 2 அமோனியா மூலக்கூறுகளாகச் சுருங்குகின்றன. இதனால் அழுத்தத்தைக் கூட்டக்கூட்ட அமோனியா அதிகம் தொகுக்கப்படும். இவ்வினையில் அமைப்பானது தனக்குமேல் ஏற்படும் அழுத்தத்தை லீ சாட்லியர் விதியின்படி குறைக்க எடுத்துக்கொண்ட முயற்சியின் பயனே இது. அமோனியாத் தொழிற்சாலையில் ஆயிரம் வா. ம. அ. க்கு மேற்பயன்படுத்தி அதிக அளவில் அமோனியா பெறுகிறார்கள்.

அமோனியாத் தொகுப்பானது ஒரு வெப்ப உமிழ் (exothermic) வினையாகும். ஆகவே லீ சாட்லியர்-பிரான் விதிப்படி குறைந்த வெப்பநிலை அதிக விளைச்சலை (yield) தரவேண்டும். ஆனால் மிகவும் குறைந்த வெப்பநிலையில் ஒரு சங்கடம் ஏற்படுகிறது. வினைவேகம் குறைந்துவிடும். ஆகையால் விரும்பத்தக்க சாதாரண வெப்பநிலை (450°C)ஐப் பயன்படுத்தி வினைவேகத்தை அதிகமாக்க வினைவேகமாற்றியான இரும்பைத் தூண்டிகளான அலுமினியம் ஆக்சைடு அல்லது பொட்டாசியம் ஆக்சைடுவுடன் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

சல்பர் டிரை ஆக்சைடு (SO_3) தொகுப்பு :—

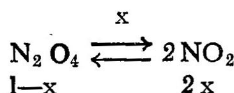
$2SO_2+O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 45,000$ காலரிகள் நேர்வினையில் 3 மூலக்கூறுகள் சேர்ந்து இரண்டு SO_3 மூலக்கூறுகளைக் கொடுக்கின்றன. இது ஒரு வெப்ப உமிழ் வினையாகும். இவ்வினையில் 450°C வெப்பநிலையில் பிளாட்டினம் வினைவேகமாற்றியாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. அமோனியாத் தொகுப்பில் எவ்வாறு லீ சாட்லியர் விதி பயன்பட்டதோ அவ்வாறே இங்கும் பயன்படுகிறது. SO_3 ஓர் அரிக்கும் வாயுவானபடியால் தொழிற்சாலையில் அதிக அழுத்தம் பயன்படுத்தப்படுவதில்லை.

நைட்ரிக் ஆக்சைடு (NO) தொகுப்பு :—

$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - 43,000$ காலரிகள். இச்சமன்பாட்டில் இடதுபுறத்திலும் வலதுபுறத்திலும் இருமூலக்கூறுகளேயிருக்கின்றன. அழுத்தமாற்றத்தினால் பயன் ஏதும் ஏற்படாது. இது ஒரு வெப்பங்கொள்வினையாதலால் லீ **சாட்லியர்** விதியின்படி வெப்பநிலை கூடக்கூட நைட்ரிக் ஆக்சைடின் விளைச்சல் அதிகமாக ஏற்படும். வியாபார முறையில் நைட்ரிக் அமிலம் தயாரிக்க முதற் கட்டமாக நைட்ரிக் ஆக்சைடை 3000°C வெப்பநிலையைப் பயன்படுத்தி இம்முறையால் அதிக அளவில் தயாரிக்கிறார்கள்.

முக்கிய வினைகள்

நைட்ரஜன் டெட்ராக்சைடு பிரிகை (Dissociation of N_2O_4):—



$$N_2O_4 \overset{x}{\rightleftharpoons} 2NO_2$$
$$1-x \qquad\qquad 2x$$

வாயுநிலையில் வினைபடுபொருளும் விளைபொருளும் இருக்கின்றன, ஆகையால் இது சமச்சீருள்ள சமநிலை. லீ **சாட்லியர் பிரான்** விதிப்படி அழுத்தம் குறையக்குறைய பிரிகை அதிகமாகும் என்பதைக் காண்க.

x—பிரிகைவீதம் (degree of dissociation) ஒரு மோல் நைட்ரஜன் டெட்ராக்சை (N_2O_4)டை எடுத்துக் கொள்வோம். இதில் x-மோல் பிரிகை புரிந்து 2 x மோல் நைட்ரஜன் டை ஆக்சைடு (NO_2) கொடுப்பதாகக் கொள்வோம்.

Kp கணக்கிடுமுறை :—

$$Kp = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$$

P' — பகுதி அழுத்தத்தைக் குறிக்கிறது.

P — மொத்த அழுத்தம்.

மொத்த மோல்கள் = (N_2O_4) இடதுபுறம் $(1-x)$

+ (NO_2) வலதுபுறம் $(2x)$

= $(1+x)$ மோல்கள்

$$P_{NO_2} = \frac{2x}{1+x} P \ldots ; \quad P_{N_2O_4} = \frac{1-x}{1+x} P$$

$$\therefore K_p = \frac{\left[\frac{2x}{1+x} P\right]^2}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right) P} = \frac{4x^2}{1-x^2} P$$

K_c கணக்கிடு முறை

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

மொத்த வாயுக்களின் கன அளவை v-என்று கொள்வோம்.

$$K_c \frac{\left(\frac{2x}{v}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{v}\right)} = \frac{4x^2}{1(-x)v}$$

x-ஐக் கண்டறிவதுதான் முக்கியம்.

$N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2$ சமநிலையை ஆய்தல் :—

இச் சமன்பாட்டின் xஐக் கண்டறிய அடர்த்தி முறையைக் கையாள்வது வழக்கம். ஒரு மோல் N_2O_4 பிரிகையினால் மொத்தத்தில் (மேலே கணக்கிட்டபடி) $(1+x)$ மோலாக மாறுகிறது என்பதை அறிந்தோம். அவோகாட்ரோ கற்பிதக் கொள்கைப் படி அழுத்தத்தை மாறாமல் வைத்துக் கொண்டால் கனஅளவு மாறுதலடையும்; அடர்த்தி குறையும். எடுத்துக் கொண்ட அடர்த்தி D என்று வைத்துக் கொள்வோம். பிரிகைக்குப் பிறகு அடர்த்தி d-என்று வைத்துக் கொள்வோம்.

$$\frac{D}{d} = \frac{1+x}{1} \qquad \text{—(1)}$$

இரண்டு பக்கத்திலிருந்தும் 1-ஐக் கழித்தால்

$$x = \frac{D-d}{d} = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \qquad \text{—(2)}$$

M_1 என்பது பிரிகைக்கு முன் நைட்ரஜன் டெட்ராக்சைடுவின் மூலக்கூறு எடை எண். M^2 என்பது பிரிகைக்குப் பிறகு கிடைத்த சராசரி மூலக்கூறு எடை எண்,

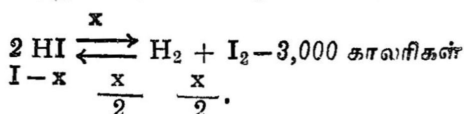
ஒரு மோல் வினைபடு பொருளானது பிரிகையால் n-மோல் வினை பொருளைக் கொடுக்கக் கூடியதாக இருந்தால் (1)ஆவது சமன்பாட்டை $\frac{D}{d} = \frac{1-(n-1)x}{1}$ என்று எழுத வேண்டும்.

குறிப்பு :—அடர்த்தி முறையே பாஸ்பரஸ் பெண்டா குளோரைடு (வாயுநிலையில்) பிரிகைசெய்யும்போது x-ஐக் கண்டுபிடிக்கப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

காட்டு :—40°C-ல் 0·9 வா. ம. அ. வில் N_2O_4 ஆனது 20% பிரிகை செய்திருப்பதாகக் கணக்கிடப்பட்டது. அதன் K_p யாது?

$$K_p = \frac{4x^2}{1-x^2}P = \frac{4\times(0{\cdot}2)^2}{1-(0{\cdot}2)^2}\times 0{\cdot}9 = 0{\cdot}144$$

ஹைட்ரஜன் அயோடைடு பிரிகை :



$$\underset{1-x}{2\,HI} \overset{x}{\rightleftharpoons} \underset{\frac{x}{2}}{H_2} + \underset{\frac{x}{2}}{I_2} - 3{,}000 \text{ காலரிகள்}$$

இச் சமநிலையில் HI, H_2, I_2 ஆகியவையாவும் வாயுநிலையில் உள. அம்புக்குறிக்கு இருபுறத்திலும் வினையில் ஈடுபடும் மூலக்கூறுகள் சமஎண்ணிக்கையிலிருப்பதால் Kc=Kp. லீ சாட்லியர் விதிப்படி அழுத்தத்தின் விளைவு பூஜ்யம். பிரிகைக்கு வெப்பம் தேவைப்படுவதால் வெப்பத்தைக் கூட்டினால் பிரிகை கூடுகிறது.

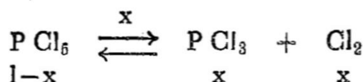
$$Kc = \frac{\frac{x}{2v}\cdot\frac{x}{2v}}{\left(\frac{1-x}{v}\right)^2} = \frac{x^2}{4(1-x)^2}$$

சமநிலை ஆய்வு :

1897-ஆம் ஆண்டில் **போடன்ச்டீன் (Bodenstein)** இச்சமநிலையை ஆய்ந்தார் பிறகு *1941*-ஆம் ஆண்டில் டேய்லர் (Taylor), கிரிஸ்ட் (Crist) என்னும் இரு விஞ்ஞானிகள் மறுபடியும் இச்சமநிலையை ஆய்ந்தனர். அவர்களின் ஆய்வின்படி K=0·0184 (698.1°A). பல குவார்ட்ஸ் குடுவைகளில் குறிப்பிட்ட அளவு HI-ஐ எடுத்துக்கொண்டு பல மணி நேரங்கள் வெப்பநிலைக் காப்பானில் (Thermostat) 425·1°C-ல் வைத்துக் காய்ச்சினர் பிறகு அவை வெப்பநிலைக்குத் திடீரெனக் கொணரப்பட்டது. இதற்குச் 'சமநிலை உறைவு' (Freezing the equilibrium) என்பர். இதனால் 425.1°C-ல் எந்த அளவு வினை, விளை பொருள்கள் இருந்தனவோ அவைகளின் கன அளவு மாறாது. குடுவையை மெதுவாக உடைத்து அதிலுள்ள ஐயோடினின் அளவைத் தெரிந்த நார்மாலிடியுள்ள சோடியம் தையோசல்பேட் கரைசலுடன் தரம் பார்த்து

(Titration) அறிந்தனர். ஹைட்ரஜனின் அடர்வு ஐயோடினின் அடர்வுக்குச் சமம். எடுத்துக்கொண்ட HI-யின் அடர்விலிருந்து இவைகளைக் கழித்துப் பிரிகையாகாத HI-யின் அடர்வை அறியலாம். இவைகளை $K = \frac{[H_2]\ [I_2]}{[HI]^2}$ என்னும் சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்து K-யைக் கண்டனர்.

பாஸ்பரஸ் பெண்டா குளோரைடு பிரிகை :—200°C-க்குமேல் வாயுநிலையில் கீழ்க்கண்ட சமநிலை கிடைக்கிறது.



$$\begin{array}{ccccc} PCl_5 & \overset{x}{\rightleftharpoons} & PCl_3 & + & Cl_2 \\ 1-x & & x & & x \end{array}$$

சமன்பாட்டில் வலதுபுறம் இரண்டு மோல்களும் இடதுபுறம் ஒரு மோலும் இருக்கிறது. ஆகையால் K_c வேறு, K_p வேறு. லீ சாட்லியர்-பிரான் விதிப்படி அழுத்தம் கூடினால் பிரிகை குறையும். Cl_2 அல்லது PCl_3 ஐ வெளியிலிருந்து சேர்த்தால் எதிர்வினை (Backward reaction)யால் அதிக PCl_5 உண்டாகும்; பிரிகை குறையும்.

x என்பது பிரிகை வீதம். எடுத்துக் கொண்ட PCl_5 ஒரு மோல் என்று வைத்துக்கொண்டால் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் x மோல் பிரிகையாகும். ஒவ்வொரு பிரிகையான x மோலும் x, PCl_3 மோலும் x, Cl_2 மோலும் கொடுக்கும். v என்பது மொத்த கன அளவு.

$$K_c = \frac{[PCl_3]\ [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{x}{v} \times \frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v}} = \frac{x^2}{(1-x)v}$$

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} \cdot p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}}$$ p—பகுதி அழுத்தம் P—மொத்த அழுத்தம்.

மொத்த மோல்கள் $= x + x + 1 - x = 1 + x$

$$p_{PCl_3} = \frac{x}{1+x}P;\ p_{Cl_2} = \frac{x}{1+x}P;\ p_{PCl_5} = \frac{1-x}{1+x}P$$

$$\therefore K_p = \frac{\frac{x}{1+x}P \cdot \frac{x}{1+x}P}{\frac{1-x}{1+x}P} = \frac{x^2}{1-x^2}P$$

மந்த வாயுவின் சேர்க்கையின் பயன் :— அழுத்தம் மாறாத நிலையில் (Constant pressure) மந்த வாயுவைச் சேர்த்தால்

$K_c = \frac{x^2}{(1-x)v}$ என்னும் சமன்பாட்டில் 'v' கூடுகிறது. குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் K_c ஒரு மாறிலி. ஆகையால் அதை ஈடு செய்ய x கூடும். அதாவது பிரிகை வீதம் கூடுகிறது.

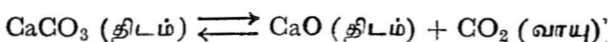
கனஅளவு மாறாத நிலையில் (Constant volume) மந்தவாயுவைச் சேர்த்தால் $K_p = \frac{p_{PCl_3} \cdot p_{PCl_2}}{p_{PCl_5}}$ என்னும் சமநிலையில் எந்தப் பொருளின் பகுதியழுத்தமும் மாறவில்லை. ஆகையால் மந்த வாயுவின் சேர்க்கைச் சமநிலையைப் பாதிக்காது.

கணக்கு :—$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ என்னும் சமநிலையில் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் 40 வா.ம.அ. ல் பிரிகை வீதம் 20% என்றால் அதன் K_p யாது?

$$K_p = \frac{x^2}{1-x^2} P = \frac{0{\cdot}2 \times 0.2}{1-(0.2)^2} \times 40 = 1.6$$

சமச்சீரற்ற சமநிலை (Heterogeneous equilibrium) :— சமச்சீரற்ற சமநிலையை (a) நிறைதாக்க விதி, (b) நிலைமை விதி (phase rule), (c) பிரிவினை விதி (partition law) முதலிய விதிகளால் ஆராயலாம். இங்கு கால்சியம் கார்பனேட் பிரிகையை நிறைதாக்கல் விதிப்படி ஆராய்வோம்.

கால்சியம் கார்பனேட்டைக் (திடப்பொருள்) காய்ச்சினால் கால்சியம் ஆக்சைடையும் (திடப்பொருள்) கார்பன்-டை-ஆக்சைடையும் (வாயு) பெறலாம்.



$CaCO_3$ (திடம்) $\rightleftharpoons$ CaO (திடம்) + CO_2 (வாயு)

$$K_p = \frac{P_{cao} \cdot P_{co2}}{P_{caco3}}$$

$CaCO_3$-ம் CaO-ம் திடப்பொருள்கள். அவைகளின் பகுதியழுத்தம் சிறு அளவு திடப்பொருள் இருக்கும்வரை மாறாமலிருக்கும். அவைகளையும் மாறிலியான K_pயுடன் சேர்த்தால்

$$K'_p = P_{co_2}$$

இச்சமன்பாட்டில் CO_2 வாயுவின் அழுத்தந்தான் முக்கிய மானது. எல்லாச் சமநிலைமாறிலிகளும் வெப்பநிலை மாருவிடில் மாருது; அதாவது வெப்பநிலை மாறினுல்மட்டுமே மாறும். அதே போல் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் K'_p மாருது. ஏனெனில் CO_2 வின் அழுத்தமும் மாருது. வெப்பநிலையை மாருமல் வைத்துக் கொண்டு கன அளவை அதிகப்படுத்தினுல் அதற்குத் தகுந்தாற் போல் அதிக அளவில் $CaCO_3$ பிரிகை புரிந்து CO_2வின் பகுதி யழுத்தத்தை மாருமல் வைத்துக்கொள்ளும். $CaCO_3$ 800°Cக்கு மேலேதான் பெருமளவு பிரிகை புரிவதாகவிருந்தும் இத்தன்மை யால் 500°C-ல் சூடக் கொடுக்கப்பட்ட $CaCO_3$ஐப் பெருமளவு பிரிகைபுரியச் செய்யலாம். விசிறியால் CO_2-ஐ அப்புறப்படுத்திக் கொண்டேயிருந்தோமாஞல் குறைந்த வெப்பநிலையிலேயே அதிக அளவில் பிரிகை சாத்தியமாகிறது.

விஞக்கள்

1. நிறைதாக்கவிதி என்பது யாது? அதைக் கொண்டு ஹைட்ரஜன் அயோடைடு பிரிகையையும் அமோனியாத் தொகுப்பையும் விளக்குக.

2. லீ சாட்லியர்-பிரான் விதியை எழுதுக. அதன் பயன் அமோனியா, நைட்ரிக் ஆக்சைடு, சல்பர்டிரை ஆக்சைடு தொகுப்புக்களில் எவ்வாறு பயன்படுத்தப்படுகிறது?

3. சிறு குறிப்பு எழுதுக.

(a) K_c-க்கும் K_P-க்கும் உள்ள வேறுபாடு

(b) சமச் சீரற்ற சமநிலை

(c) மந்தவாயுவின் சேர்க்கையும் பிரிகை வீதமும்

4. 25 CC ஹைட்ரஜனும் 18CC அயோடின் ஆவியும் உருக்கிய குழாயினுள் வைத்து 460° C-ல் காய்ச்சப்பட்டது. சமநிலையில் 34 CC HI காணப்பட்டது. HI-யின் பிரிகை வீதம் எவ்வளவு?

4. வெப்ப இயக்க இயல்

(Thermo Dynamics)

ஆற்றல் (Energy) என்பது ஓர் அமைப்பின் (System) வேலை செய்யும் திறன் (Capacity) ஆகும். இந்த ஆற்றலை 'இயக்க ஆற்றல்' (Kinetic energy) எனவும் நிலையாற்றல் (Potential energy), எனவும் பிரிக்கலாம். இவையிரண்டும் ஒருங்குசேர்ந்தே ஒரு அமைப்பினுள் இருக்கும். ஒரு பொருள் அசைவதால் ஏற்படும் ஆற்றலுக்கு இயக்க ஆற்றல் எனப் பெயர். ஒரு பொருளின் இயல்பான நிலைக்கும் அது தற்காலிகமாக இருக்கும் நிலைக்கும் உள்ள நிலை வேறுபாட்டினுல் ஏற்படும் ஆற்றலுக்கு நிலையாற்றல் எனப் பெயர். ஓர் அமைப்பினுள் இருக்கும் மொத்த ஆற்றலுக்கு 'உள்ளாற்றல்(Internal Energy or Intrinsic Energy)' எனக் கூறுகிறோம். இது இலட்சியவாயுக்கள் அடங்கிய அமைப்பாக இருப்பின் அமைப்பின் வெப்பஅழுத்த கனஅளவுநிலையைப் பொறுத்தது. இதை அளக்க முடியாது. அமைப்பானது ஒரு மாறுதல் அடையும்போது உள்ளாற்றலும் மாறுதலடையும். எவ்வளவு மாற்றம் அடைந்திருக்கிறதென்பதை எளிதாகக் கணக்கிடலாம். இதற்கு 'உள்ளாற்றல் மாற்றம் $\triangle E$ (Internal Energy Change)' எனப் பெயர். இம்மாற்றத்தினுல் உள்ளாற்றல் கூடினுல் இதை 'நேர் மாற்றம் (Positive)' எனவும் இம்மாற்றத்தினுல் உள்ளாற்றல் குறைந்தால் 'எதிர்மாற்றம் (Negative)' எனவும் அழைக்கிறோம்.

ஒரு அமைப்பின் ஆற்றல் அதன் சுற்றுப்புற (Surrounding) ஆற்றலுடன் சமநிலை (Equilibrium) யில் இல்லாவிடில் இவ்வாற்றல்களுக்குள்ள வேறுபாடானது வெளிவேலை செய்வதற்கு வேண்டிய ஆற்றலாகும். இதைச் 'சுயேச்சை ஆற்றல் அல்லது கட்டில்லா ஆற்றல் (Free energy)' என்கிறோம்.

இயற்கையின் மாற்றங்கள் அனைத்திலும் ஆற்றல் பங்கு கொண்டு மாற்றமடைகிறது. ஆற்றல் பலவகைப்பட்டது. அவைகளுள் முக்கியமானவை வெப்ப ஆற்றல் (heat energy), மின் ஆற்றல் (Electrical energy), எந்திர ஆற்றல் (mechanical energy) என்பனவாம். வெவ்வேறு வகைப்பட்ட ஆற்றல்கள்

ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றுக்கு மாறக் கூடியன. அவைகளுக்கிடையே உள்ள சார்பினை அளவறி (quantitative) முறையில் உணர்த்தும் இயலுக்கு 'வெப்ப இயக்கவியல்' (Thermodynamics) எனப் பெயர் வழங்கப்பட்டிருக்கிறது. இரசாயன ஆற்றல் மாற்றம் சம்பந்தப்பட்டதைக் குறிக்கும் பிரிவுக்கு 'இரசாயன வெப்ப இயக்கவியல்' (Chemical Thermodynamics) எனப் பெயர் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. இவ்வியக்கவியலின் விதிகள் ஆயிரமாயிரம் சோதனைகளாற் கிடைக்கப்பெற்ற கூறுகளிலிருந்து வகுக்கப்பட்டவையாகும். இவ்விதிகள் யாவும் பற்பல இரசாயனச் செய்முறை (Process)களுக்கு அடிப்படையாகவும் பயனுள்ளவையாகவும் இருக்கின்றன. ஆகையால் இவ்விதிகள் பௌதிக வேதியியலின் தூண்கள் எனலாம்.

வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதி (First law of Thermodynamics):—இது ஆற்றலின் அழியாத்தன்மை விதியே (Law of conservation of energy), ஆற்றலை அழிக்க முடியாது; ஆனால் ஓர் ஆற்றலை மற்றொரு ஆற்றலாக மாற்றலாம்.

வரைவிலக்கணம் (Definition): ஒரு தனித்த அமைப்பின் (isolated system) மொத்த ஆற்றல் ஒரு வகையிலிருந்து மற்றொரு வகைக்கு மாற்றப்பட்டாலும் மொத்தத்தில் மாறாமலிருக்கிறது. இவ்விதி முதன்முதலில் 1842-ஆம் ஆண்டில் ஜூலிரஸ் ராபர்ட் மேயர் (Julius Robert Mayer) என்பவரால் தெரிவிக்கப்பட்டது. 1847-ஆம் ஆண்டில் ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் (Helmholtz) என்பவரால் சரிவர வரையறுக்கப்பட்டது.

குறைவான ஆற்றலை ஓர் இயந்திரத்திற்குள் ஊட்டி அதிக வேலையை அதிலிருந்து பெறமுடியாது என்னும் கூற்று பலராலும் ஒப்புக்கொள்ளப்பட வேண்டியதாகும். இதுவே வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதி. எவ்வளவு ஆற்றலை ஓர் இயந்திரத்துக்கு ஊட்டுகின்றோமோ அவ்வளவு ஆற்றலைத்தான் வேலையாகப் பெற முடியும் என்பதை இவ்விதியுணர்த்துகிறது.

A என்னும் அமைப்பு 'q' அளவுள்ள வெப்ப ஆற்றலை வெளியிலிருந்து எடுத்துக்கொள்கிறதென வைத்துக்கொள்வோம். எடுத்துக்கொள்வதற்குமுன் அவ்வமைப்பின் உள்ளாற்றல் E ஆகும். 'q'வை எடுத்துக்கொண்டபிறகு உள்ளாற்றல் அதிகரிப்பும் சிறிது வெளிவேலை செய்தலும் நிகழ்கிறது என்று வைத்துக்கொள்வோம்.

E_2—புதிய உள்ளாற்றல்; W—வெளி வேலை.

$$q = E_2 - E_1 + W$$
$$E_2 - E_1 = \triangle E$$
$$q = \triangle E + W$$

இதுவே வெப்ப இயக்கவியலின் முதல்விதியின் கணக்கு வரைவிலக்கணம் (Mathematical Definition).

மிகச் சிறிய மாற்றங்களாகின் கீழ்க் கண்டவாறு எழுதலாம். d, δ என்னும் குறிகள் மிகமிக நுண்ணிய மாற்றங்களைக் குறிக்கின்றன.

$$\delta q = dE + \delta w$$

உள்ளாற்றலான E மாறும்போது அதன் மதிப்பு மாற்றமடையும் வழியைச் சார்ந்திருக்கிறது. தொடக்கநிலையையும் முடிவுநிலையையுமே அது சார்ந்ததாக இருக்கும். அது dE என்று எழுதப்பட்டுள்ளது. இதைக் கணிதமுறையில் முழுமையான அல்லது வரையறுக்கப்பட்ட வகையளவு (Complete or exact differential) என்பர். δq, δw என்பவை வரையறுக்கப்பட்ட வகையளவுகள் அல்ல. அவைகளின் மாற்றம் கடைப்பிடிக்கும் வழியைப் பொறுத்தது. இதைக் காட்டவே δ-என்னும் குறி (d-க்குப் பதிலாக) பயன்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

ஒரு சுற்றுச் செய்முறை (Cyclic Process) என்பது A-என்னும் அமைப்பு 'q' வெப்ப ஆற்றலை எடுத்துக்கொண்டு வேலை செய்துவிட்டு மறுபடியும் கடைசியில் A-எனனும் அமைப்புக்கே திரும்பிவரும் முறையாகும். இவ்வாறு வந்தபிறகு உள்ளாற்றலில் (E) மாற்றம் இல்லை. அதாவது $\triangle E = 0$. ஆகையால் வழியில் எடுத்துக் கொண்ட 'q' ஆற்றல் முழுவதையும் வேலைக்காகப் பயன்படுத்தவேண்டிய கட்டாயமேற்படுகிறது. இதைக் கணக்கு முறையில் எழுதினுல்

$$q = \triangle E + W \text{ — முதல் விதி}$$
$$q = 0 + w \therefore q = w$$

அழுத்தமும் கனஅளவும் மாருத நிலையில் ஒரு வாயு அமைப்புக்கு 'q' என்னும் வெப்ப ஆற்றலை ஊட்டினுல அது விரிவடையவோ சுருங்கவோ முடியாது. ஆகையால் எடுத்துக்கொண்ட 'q' முழுவதும் உள்ளாற்றலைக் கூட்டுவதிலேயே பயன்படுத்தப்படவேண்டும். இதனுல் வெப்பநிலை (temperature) கூடும். ஏனென்ருல் உள்ளாற்றலும் வெப்பநிலையும் நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலுள்ளவை.

$$q = \triangle E + w \text{—முதல் விதி}$$
$$w = 0 \therefore q = \triangle E.$$

வெப்பமாறு நிலையில் (Adiabatic condition) எடுத்துக் கொண்ட அமைப்பினுள் வெப்பம் புகவும் முடியாது ; வெளியில் வரவும் முடியாது. அப்பொழுது 'q' சூன்யம் (zero) ஆகிறது. ஆகவே

$$q = \triangle E + w \text{—முதல் விதி}$$
$$0 = \triangle E + w$$
$$-\triangle E = w$$

இந்த அமைப்பு வேலைசெய்ய வேண்டுமானால் உள்ளாற்றலைத்தான் பயன்படுத்தவேண்டும். $-\triangle E$ என்பது உள்ளாற்றலின் இழப்பைக்காட்டுகிறது. சிறிது உள்ளாற்றலை இழந்து அதற்குச் சமமான வேலையைச் செய்யவேண்டுமென்பது பொருள்.

வெப்பக் கொள்ளளவு (Heat content) அல்லது என்தால்பி (Enthalpy) :—சோதனைச் சாலையில் சோதனைகள் பெரும்பாலும் திறந்த பாத்திரங்களிலே செய்யப்படுவதால் அவை மாறுத அழுத்தத்திலேயே (Constant Pressure) செய்யப்படுபவையாகும். வெபப ஆற்றலை இவ்வாறுள்ள ஒரு வாயுவமைப்புக்கு ஊட்டினல் அது உள்ளாற்றலைக் கூட்டுவதோடு அல்லாமல விரிவடையவும் செய்கிறது. விரிவடைவதற்கு ஆற்றல் தேவை. இவையிரண்டுக்கும் பயன்படுத்தப்படும் மொத்த ஆற்றலை 'என்தாலபி (H)' என்றழைக்கிறோம்.

ஓர் அமைப்பின் மொத்த என்தால்பியை (H) வருவிப்பது எளிதன்று. நமக்கு முக்கியமாக வேண்டியது என்தால்பி மாற்றம் ($\triangle H$) தான். ஓர் அமைப்பின் என்தால்பியை H_1 என்றும் உளளாற்றலை E_1 என்றும கனஅளவை V_1 என்றும் வைத்துககொள்வோம். வெளியிலிருந்து சிறு வெப்ப ஆற்றலை இந்த அமைப்பு எடுத்துக் கொள்ளட்டும். எடுத்துக்கொண்டபிறகு மொத்த என்தால்பி, உள்ளாற்றல், கனஅளவு ஆகியவை முறையே H_2, E_2, V_2 என்று மாறிவிட்டதெனக் கொள்வோம். இப்போது

முதலில் $H_1 = E_1 + PV_1$ —(1)

கடைசியில் $H_2 = E_2 + PV_2$ —(2)

(1)-ஐ (2)-லிருந்து கழித்தால் என்தால்பி மாற்றம் கிடைக்கும்.

$H_2 - H_1 = \Delta H$

$E_2 - E_1 = \Delta E$

$$H_2 - H_1 = E_2 - E_1 + P(V_2 - V_1)$$
$$\triangle H = \triangle E + P\triangle V$$

$\triangle H$ = என்தால்பி மாற்றம்

$\triangle$-என்பது சிறிதளவு மாற்றத்தைக் குறிக்கும் குறியாகும். $P\triangle V$ என்பது விரிவடைவதற்கான ஆற்றலைக் குறிக்கிறது. அழுத்தமும் மாருமல் கனஅளவும் மாருமல் இருப்பின் $\triangle V = 0$

ஆகையால் $P\triangle V = 0$

$$\triangle H = \triangle E$$

கணக்கு :— ஒரு மோல் நீர் 100°C ஒரு வா. ம. அ. வில் நீராவியாக மாறுகிறது. இதற்கு வேண்டிய வெப்பம் 9756 கலோரிகள். ஒரு மோல் நீராவியின் கனஅளவு 30100 க. செ. மீ. என்தால்பி மாற்றத்தையும் உள்ளாற்றல் மாற்றத்தையும் கண்டு பிடிக்க.

$$\triangle H = 9756 \text{ கலோரி}$$

100°Cல் நீரின் அடர்த்தி = 0.95. ஆகையால் ஒரு மோலின் கனஅளவு $\frac{18}{0.95} = 19$ க. செ. மீ.

$\triangle V = 30100 - 19 = 30081$ க. செ. மீ. $= 30{\cdot}081$ லீட்டர்

$$9756 = \triangle E + P\triangle V$$
$$= \triangle E + \frac{1 \times 30{\cdot}081}{0{\cdot}041} = \triangle E + 733{\cdot}6$$

$0{\cdot}041$ லீட்டர் அட்மோஸ்பியர் = 1 கலோரி

$\therefore \triangle E = 9756 - 733{\cdot}6 = 9022.4$ கலோரி

வெப்ப ஏற்புத்திறன் (Heat Capacity) : ஒரு பொருளின் வெப்ப ஏற்புததறன என்பது மோலார வெபப எணணைய (Specific Heat) குறககிறது. ஒரு வாயுவின வெப்ப ஏற்புத்திறன் "ஒரு மோல் வாயுபபொருளின் வெப்ப நிலையை ஒரு டிகிரி சென்டிகிரேட் உயர்த்தத் தேவையான வெப்பமாகும்".

வாயுக்களில் கனஅளவு மாருத நிலையில் மோலார் வெப்ப ஏற்புததிறனை C_V என்றும் அழுததம் மாருத நிலயில் மோலார வெபப ஏற்புத்திறனை C_P என்றும் அழைககிருர்கள்.

(1) கனஅளவு மாருமலிருக்கும்போது $P\triangle V$ வேலை செய்ய முடியாது. எடுத்துககொண்ட வெப்பம் யாவும் உள்ளாற்றலை (E)

உயர்த்தவே பயன்படும். இதைக் கணக்கு முறையில் $C_V = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V$

என உணர்த்துகிறோம்.

(2) அழுத்தம் மாருத நிலையில் எடுத்துக்கொண்ட வெப்பம் உள்ளாற்றலை உயர்த்தவும் வெளிவேலை (P—V) செய்யவும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதைக் கணக்குமுறையில்

$$C_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta(E+PV}{T}\right)_P$$

இலட்சிய வாயுக்களில் C_p-க்கும் C_v-க்குமுள்ள வேறுபாடு ($C_p - C_v$) :—

மேலே கொடுத்த வரைவிலக்கணப்படி

$$C_p - C_v \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P - \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V \quad -(1)$$

$\left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P + P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_V$ இந்தச் சமன்பாட்டில் P-ஐ மாருமல் வைத்துக்கொண்டு V-ஐ மாத்திரம் மாற்றியிருக்கிறோம்.

$$\text{ஆகையால் } C_p - C_v = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P + P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P - \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V \quad -(2)$$

உள்ளாற்றல் (E) கனஅளவையும் வெப்பநிலையையும் பொறுத்தே மாறவல்லதெனக் கொண்டால்

$dE = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V dT + \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T dV$ என்று கால்குலஸ் (Calculus) முறையில் எழுதலாம்.

இருபக்கங்களையும் dT-ஆல் வகுத்து அழுத்தத்தை மாருமல் வைத்துக் கொண்டால்

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_P = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V \frac{dT}{dT} + \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

இதைச் சமன்பாடு (2)ல் பதிலீடு (Substitute) செய்தால்

$$C_p - C_v = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V + \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P + P\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P - \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V$$

$$= \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P + P \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P$$

$\left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T$ என்னும் பகுதி வெப்பம் மாருதபோது கனஅளவு மாறுதல் அடைந்தால் எவ்வாறு உள்ளாற்றல் மாறுபடும் என்பதைக் காட்டுகிறது. இலட்சியவாயுவில் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே கவர்ச்சிவிசை (Force of Attraction) இல்லை என்பது இயக்கக் கொள்கையின் அடிப்படை. ஆகையால் வெப்பநிலை மாருமல் விரிவடையும்பொழுது உள்ளாற்றல் மாறுபடாது.

ஆகையால்

$$C_p - C_v = 0 + p \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P$$

இலட்சியவாயுவுக்கு PV = RT

$$\frac{PV}{T} = R$$

அழுத்தத்தை மாற்ருமல் வெப்பத்தை மாற்றினுல் கன அளவின் மாற்றலை கீழ்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$P \left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_P = R$$

$$\therefore C_p - C_v = R$$

வாண்டர்வால் சமன்பாட்டின்படி நடக்கும் வாயுவில்

$$C_p - C_v = R + \frac{2aP}{RT^2}$$

a — **வாண்டர்வால் மாறிலி**

வாயுவின் வெப்ப எண்ணும் (Specific heat) மோலார் வெப்பமும் (Molar heat) :—ஒரு கிராம் நிறையுள்ள ஒரு பொருளின் வெப்ப நிலையை ஒரு டிகிரி சென்டிகிரேடு உயர்த்தத் தேவையான வெப்பம் அப்பொருளின் வெப்ப எண் எனப்படும்.

வெப்ப எண்ணைக் கன அளவு மாருத நிலையிலோ அழுத்தம் மாருத நிலையிலோ அளக்கலாம். திடப்பொருள்களைப் பொறுத்த மட்டும் இவ்விரண்டு வெப்ப எண்களுக்கும் வேற்றுமை இல்லை. வாயுக்களை எடுத்துக் கொண்டால் கனஅளவு மாருத வெப்ப எண் (Specific heat at constant volume) அழுத்தம் மாருத வெப்ப எண் (Specific heat at constant pressure) ஆகிய இவ்விரண்டும்

வேறு பட்டவை. இவையிரண்டின் விகிதத்திலிருந்து வாயுமூலக் கூறின் அணுக்கட்டு எண்ணை (atomicity) அறியலாம்.

ஒரு வாயுவைக் கனஅளவு மாருமல் வைத்துக் கொண்டு சூடுபடுத்தினுல் அதன் உள்ளாற்றல் (Internal energy) E மிகைப்படுத்தப்படுகிறது. ஆனுல் அதே வாயுவை அழுத்தம் மாருமல் சூடுபடுத்தினுல் அதன் உள்ளாற்றல் மிகைபபடுததபபடு வதுடன் அதன கனஅளவும் மிகைப்படுததப்படுகிறது. ஏனென் ருல் வாயு விரிவடைகிறது. இதற்கும் ஆறறல் தேவை. ஆகை யால் அதே டிகிரி சென்டிகிரேடு சூடுபடுத்த வேண்டுமானுல் அழுத்தம் மாருமல் சூடுபடுத்த அதிக ஆற்றல் தேவைப்படு கிறது. தேவைப்படும் வெப்பம் இரண்டிற்கும் மாறுபடுவதால் இரண்டுவித வெப்ப எண்கள் இருககின்றன. ஒன்று அழுத்தம் மாரு வெபப எண் (C_p); மற்ருென்று கனஅளவு மாரு வெப்ப எண் (C_v).

$C_p = C_v +$ விரிவடையத் தேவையான ஆற்றல். வேதியியற் கணக்குகளில் மோல் அளவு பெரிதும் பயன்படுவதால் மோலார வெப்ப எண் (molar heat) என்னும் குறியீடு வழங்கி வருகிறது. இது "ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை (ஒரு மோல்)யுள்ள ஒரு வாயுப் பொருளின் வெப்பநிலையை ஒரு டிகிரி சென்டிகிரேட உயர்த்தத் தேவையான வெப்பம் ஆகும்"

இதை ஒரு மோலின் வெப்ப ஏற்புத்திறன் (Heat capacity per mole) என்வும் கூறலாம். இதிலும் அழுத்தம் மாரு மோலார் வெப்ப எண் (C_P), கன அளவு மாரு மோலார் வெப்ப எண் (C_v) என இரு வகையுண்டு.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p = c_p \times \text{கிராம் மூலக்கூறெடை}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_v = c_v \times \text{கிராம் மூலக்கூறெடை}$$

C_p என்பது C_v ஐ விடப் பெரியது.

கன அளவு மாரு மோலார் வெப்ப எண் (Molar heat at constant volume) :—கனஅளவு மாருத நிலையில் ஒரு வாயுவைச் சூடுபடுததினுல் அந்த வாயு விரிவடைந்து வெளிவேலைகளைச் செய்யமுடியாது. நாம் தரும் வெப்ப ஆற்றல் யாவும் வாயுவின மூலககூறுகளின் இயக்கததிற்கே பயனபடுகிறது. ஆகையால் அவைகளின் இயகக ஆறறல கூடுகிறது.

ஒரு மோல் வாயுவை T தனிவெப்பநிலை

P அழுத்தம், V-கன அளவில் எடுத்துக்கொள்வோம்.

$PV = \frac{1}{3}\, n\, m\, u^2 = RT$ — ஒரு மோலுக்கு வாயு இயக்கச்சமன்பாடு

$PV = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2}\, n\, m\, u^2 = RT$

$\frac{1}{2}\, n\, m\, u^2$ = வாயுவின் இயக்க ஆற்றல் (Kinetic energy) அல்லது உள்ளாற்றல் E (Internal Energy)

$$RT = \frac{2}{3}\, E$$

$$E = \frac{3\,RT}{2}$$

வெப்பநிலையை ஒரு டிகிரி சென்டிகிரேட் உயர்த்தினல்

$$E = \frac{3R(T+1)}{2}$$

ஒரு டிகிரி வெப்பநிலை உயர்வால் உண்டான உள்ளாற்றலின் மிகுதி $= \frac{3}{2}\, R\,(T+1-T) = \frac{3}{2} R$

R = 2 கலோரி

∴ 1°C-க்கு ஒரு மோலுக்கு ஆற்றல் மிகுதி $= \frac{3}{2} \times 2 = 3$ கலோரி. இதுவே கனஅளவு மாரு மோலார்வெப்ப எண். (a) 3 கலோரி என்பது மூலக்கூறுகளின் நேர்ப்பெயர்ச்சி (Translational movement) க்கு மாத்திரம்தான் பொருந்தும். (b) வாயுவின் வெப்ப நிலைக்கும் இதற்கும் தொடர்பில்லை. (c) இது ஓரணு வாயுக்களென்று அழைக்கப்படும். மந்தவாயுக்களான ஹீலியம் (Helium), நியான் (Neon), ஆர்கான் (Argon) முதலியவைகளுக்கும் உலோக ஆவிகளுக்குந்தாம் பொருந்தும்.

நேர்ப்பெயர்ச்சி ஆற்றலான 3 கலோரியை X, Y, Z என்னும் மூன்று திசைகளிலும் பிரித்தால் ஒவ்வொரு திசைக்கும் ஒரு கலோரியாகும். இதை 'ஆற்றல் சமன் பகுபாடு தத்துவம்' (principle of equipartition of energy) என்று அழைக்கிரேம்.

ஈரணு மூலக்கூறுகளில் (Diatomic molecules) நேர் ஓட்டத்திற்கு மட்டுமன்றி மூலக்கூறுக்குள் அணுக்கள் சுழல்வதற்கும் (rotation) அதிர்வதற்கும் (vibration) அதிக ஆற்றல் தேவை. இவ்வதிக ஆற்றலை 2 கலோரி என்று கண்டுபிடித்திருக்கின்றனர். ஆகவே ஈரணு மூலக்கூறுக்கு $C_V = 3+2 = 5$ கலோரிகள்.

பல்லணு மூலக்கூறுகளில் இவ்வதிக ஆற்றல் 3 கலோரி

என்று கணக்கிடப்பட்டிருக்கிறது. ஆகையால் $Cv=3+3=6$ கலோரிகள்.

வெப்ப எண்ணை குவாண்டம் கொள்கையிலிருந்து மேலும் நன்கு விளக்கலாம்.

குவாண்டம் கொள்கையின்படி எல்லாவித ஆற்றலும் குவாண்டங்களென்ற சிறு சிறு அளவுகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள. மூலக்கூறு, ஆற்றலை உட்கொள்ளும் பொழுது, தொடர்ச்சியாக உட்கொள்வதில்லை. குவாண்டம் அலகுகளில் பல குவாண்டங்களாக உட்கொள்கிறது. நேர்ப்பெயர்ச்சி (translational) குவாண்டங்கள் சிறியளவுடையவை. அதைவிடப் பெரியது சுழல் குவாண்டமாகும். அதைவிட மிகப் பெரியது அதிர்வு குவாண்டமாகும்.

தனி சூன்ய வெப்பநிலைக்குமேல் எல்லா மூலக்கூறுகளுக்கும் நேர்ப் பெயர்ச்சி ஆற்றலுண்டு. சாதாரண வெப்பநிலையில் எல்லா மூலக்கூறுகளுக்கும் சுழற்சி ஆற்றலுண்டு. சற்று மிகையான வெப்பநிலையில்தான் மூலக்கூறுகள் தன் கீழ்மட்ட அதிர்வு குவாண்டத்தில் போதுமான ஆற்றலை உட்கொள்ள முடிகிறது. ஆகையால் அநேக இரட்டையணு மூலக்கூறுகளைக்கொண்ட வாயுக்களின் வெப்ப எண்ணை, சாதாரண வெப்பநிலையில் அதிர்வு ஆற்றல் பாதிப்பதில்லை.

கன அளவு மாறு மோலார் வெப்ப எண்ணின் மதிப்பைப்பெற இயக்க ஆற்றலுக்கான $\frac{3}{2}$ R உடன், சுழற்சிக்கான $2\times\frac{1}{2}$ R யை (சுழற்சியானது x, y, z என்ற மூன்று அச்சுகளிலும் நடைபெற்றாலும் 'x' அச்சில் நடைபெறும்போது வெப்பநிலையால் பாதிக்கப்படுவதில்லை) சேர்த்து $\frac{5}{2}$R யை (5 கலோரி டிக்ரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$) பெறலாம். ஆகையால் சாதாரண வெப்பநிலையில் அநேக இரட்டை அணுவாய்க்களின் $\gamma=\frac{C_P}{C_V}=\frac{\frac{5}{2}R+R}{\frac{5}{2}R}=1.40.$

இது சோதனைவாயிலாகக் கிடைத்த மதிப்பையொத்தது.

வெப்பநிலை அதிகரிக்க அதிகரிக்க அதிர்வாற்றலின் அநேக குவாண்டங்கள் போதிய ஆற்றலைப் பெற்றுவிடுகின்றன. ஆகையால் ஒவ்வொருவித அதிர்வுக்கும் மோலார் வெப்ப எண் அதிகபட்சமாக அதிகரிப்பது R கலோரியாகும். இதுவே Cvயானது

குளோரினுக்கு 1000°C-க்கு மேலும் HCl-க்கு 2000°C-க்கு மேலும் 7 கலோரி டிக்ரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$ மதிப்பைப்பெறக் காரணமாகும். குளோரினின் Cv மதிப்பு 0°Cலும் 5.95 கலோரியாகவிருப்பதற்குக் காரணம் அதன் அதிர்வு குவாண்டங்கள் அவ்வெப்பநிலையிலும் போதிய ஆற்றலைப்பெறத் தகுதி வாய்ந்தவைகளாக விருப்பதே யாகும். இவ்வாதம் சரியென்றால் மிகக் குறைந்த வெப்பநிலையில் சில தனிமங்களின் சுழற்சி குவாண்டங்கள் போதிய ஆற்றலைப் பெறாமல் அவைகளின் Cv மதிப்பு 3 கலோரியாக விருக்க வேண்டும். இதை ஹைட்ரஜன் வாயுவில் –223°C-ல் காணலாம். இம்மதிப்பு ஒற்றை அணு வாயுவின் Cv மதிப்புக்குச் சமமாகும்.

இரண்டு அணுக்களுக்குமேல் மூலக்கூறுகளிலிருந்தால் அம் மூலக்கூறுகளை பல்லணு மூலக்கூறுகள் என்றழைப்பது வழக்கம். இவைகளில் நெடுக்கை (Linear) மூலக்கூறுகளில் இரட்டையணு மூலக்கூறுகளைப்போல் இரண்டு அச்சுகளில் மாத்திரமே சுழற்சி ஏற்படுகிறது. ஆகையால் அதிர்வு வகைகளின் எண்ணிக்கையை கணக்கிட 3n – 5 என்ற சமன்பாடு பயன்படுகிறது. மூன்று நேர்ப் பெயர்ச்சி வகைகளையும், இரு சுழற்சி வகைகளையும் சேர்த்து 5 வகைப் பெயர்ச்சிகளை 3n (மூலக்கூறுவிலுள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கை = n) லிருந்து கழித்தால் அதிர்வு வகைகளின் எண்ணிக்கை கிடைக்கிறது. வளைந்த மூலக்கூறுவாயிருந்தால் சுழற்சி மூன்று அச்சுகளிலும் ஏற்படுகிறது. ஆகையால் 3n – 6 அதிர்வு வகைகளைக் கொடுக்கிறது. ஒவ்வொருவகை அதிர்வுக்கும் மோலார்வெப்ப எண்ணில் R கலோரி சேர்க்கவேண்டும். ஆனால் அதிர்வுகள் மிகை வெப்பநிலையில் மாத்திரமே நேருகின்றன.

கணக்கு :—அமோனியா வாயுவுக்கு மிகை வெப்பநிலையில் கன அளவு மாறாத மோலார் வெப்ப எண் என்ன ?

அமோனியாவிலுள்ள அணுக்கள் = 4

அமோனியா ஒரு வளைந்த மூலக்கூறு

∴ அதின் அதிர்வு வகைகள் = 3n – 6 = 12 – 6 = 6

நேர்ப் பெயர்ச்சியால் Cv-க்குத்

தேவைப்படுவது $\frac{3}{2}$ R கலோரி டிக்ரி $^{-1}$ மோல் $^{-1}$

சுழற்சியால் Cv-க்குத்

தேவைப்படுவது $\frac{3}{2}$ R ,, ,, ,,

அதிர்வால் Cv-க்குத்

தேவைப்படுவது 6 R ,, ,, ,,

Cv ன் மதிப்பு 9 R ,, ,, ,,

$9\ R = 18$ கலோரி

$0^\circ C$-ல் அமோனியாவின் C_V மதிப்பு 6.6 கலோரி டிக்ரி$^{-1}$ மோல்$^{-1}$ என்பதாகும். இதிலிருந்து மோலார் வெப்ப எண்ணை சாதாரண **வெப்பநிலையில்** நிர்ணயிப்பது நேர்ப்பெயர்ச்சி ஆற்றலும், சுழற்சி ஆற்றலும்தான் என்பது தெரியவருகிறது.

அழுத்தம்மாறு மோலார் வெப்ப எண் (Molar heat at constant pressure) C_P :—அழுத்தம் மாறுத நிலையில் வாயுவைச் சூடேற்றினால் எடுத்துக்கொண்ட வெப்பம் மூலக்கூறுகளின் இயக்க ஆற்றலை (Kinetic energy) மிகைப்படுத்தவும் வாயு விரிவடைவதற்குத் தேவையான வெளிவேலை (external work) செய்வதற்கும் பயன்படுகிறது.

ஒரு கிராம் மோல்வாயு T தனி வெப்பநிலையில் இருந்தால்
$PV = RT$ —(1)

வெப்பநிலையை T-யிலிருந்து(T+1)க்கு உயர்த்தும்போது கன அளவு V யானது ($V+\triangle V$)க்கு விரிவடைகிறது என்று கொள்வோம். வாயுச் சமன்பாட்டின்படி $P(V+\triangle V) = R(T+1)$ —(2)

சமன்பாடு (1)-ஐ (2)-லிருந்து கழித்தால் $P\triangle V = R \approx 2$ கலோரிகள்.

வெளிவேலைக்கு மாத்திரம் வேண்டியது (ஒரு மோலுக்கு) 2 கலோரி என்று தெரிகிறது. இதை C_V மதிப்போடு கூட்டினால் C_P வந்துவிடுகிறது.

$C_P = C_V + 2$ கலோரிகள்

ஓரணு மூலக்கூறுக்கு $C_P = 3 + 2 = 5$ கலோரிகள்

ஈரணு மூலக்கூறுக்கு $C_P = 5 + 2 = 7$ கலோரிகள்

பல்லணு மூலக்கூறுக்கு $C_P = 6 + 2 = 8$ கலோரிகள்.

மோலார் வெப்ப எண்களின் விகிதம் $\left(\gamma = \frac{C_P}{C_V}\right)$

மேலே கிடைத்த மதிப்பீடுகளிலிருந்து இதை அறியலாம்.

ஓரணு மூலக்கூறுகளுக்கு $(\gamma) = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} = 1{\cdot}66$

ஈரணு மூலக்கூறுகளுக்கு $(\gamma) = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1.4$

பல்லணு மூலக்கூறுகளுக்கு (γ) = $\frac{Cp}{Cv} = \frac{8}{6} = 1.33$

மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்கள் கூடக்கூட γ குறைகிறது. γ-வின்

Gas	C_p	C_v	$C_p - C_v = R$	$\gamma = C_p/C_v$	அணுக் கட்டு எண்
	4·89	3·00	1·99	1·663	1
ஹீலியம்	5·00	3·01	1·99	1·661	[illegible]
ஆர்கான்	4·97	2·98	1·90	1·667	[illegible]
மெர்குரி ஆவி	6·93	4,94	1·99	1·40	2
நைட்ரஜன்	6·95	4,96	1·99	1·40	2
ஆக்ஸிஜன்	6·82	4·83	1·99	1·41	2
கார்பன் டை ஆக்சைடு	8·75	6·71	2,04	1·30	3
ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு	8·62	6·53	2,99	1·32	3

படம் 4.1

மதிப்பிலிருந்து மூலக்கூறுகளின் அணுக்கட்டு எண்ணை (atomicity) ஊகிக்கலாம்.

இலட்சிய வாயுக்களின் வெப்பமாரு விரிதலும் சுருக்கமும் (Adiabatic expansion and compression of ideal gases):—வெப்ப மாரு நிலையில் ஒரு அமைப்பு வேலை செய்தால் அந்த வேலைக்கான ஆற்றலை உள்ளாற்றலிலிருந்துதான் எடுத்துக்கொள்ளவேண்டும். இதனால் உள்ளாற்றல் குறையும். இக்குறைவு வேலைக்குச் சமமாக விருக்கும். இதைக் கீழே வருமாறு எழுதலாம்.

$$-\Delta E = \omega$$

உள்ளாற்றல் குறைவதால் வெப்பநிலையும் குறையும். ஒரு மோல் வாயுவுக்கு வெப்பநிலையின் குறைவு d T என்று வைத்துக் கொண்டால் $-Cv\,dT = P\,dv$

தனி வெப்பநிலை T-ஆல் வகுத்தால்

$$-Cv\frac{dT}{T} = \frac{P}{T}dv$$

$$Pv = RT;\ \frac{P}{T} = \frac{R}{V}$$

$$\therefore -Cv\frac{dT}{T} = \frac{R}{V}dv$$

கன அளவு V_1-லிருந்து V_2-க்கு மாறும்போது வெப்பநிலை T_1-லிருந்து T_2-க்கு மாறுவதாக வைத்துக்கொண்டால்

$$-\int_{T_1}^{T_2} Cv \frac{dT}{T} = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{V}$$

$$-Cv \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad R = Cp - Cv$$

$$Cv \ln \frac{T_1}{T_2} = (Cp - Cv) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Cv-ஆல் இருபக்கங்களையும் வகுத்தால்

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{Cp}{Cv} - \frac{Cv}{Cv} \right) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1} \qquad -(1)$$

$$P_1 V_1 = RT_1 \quad \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{RT_1}{TR_2} = \frac{T_1}{T_2}$$
$$P_2 V_2 = RT_2$$

$\frac{T_1}{T_2}$ க்கு மேலே உள்ள சமன்பாட்டில் $\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2}$ ஐப் பதிலீடு செய்தால்

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1} = \frac{V_2}{V_1}^{\gamma - 1}$$

எதிரிடையே பெருக்க

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} \qquad -(2)$$

$\frac{V_2}{V_1}$ க்குப் பதிலாக $\frac{P_1 T_2}{P_2 T_1}$ என்பதை (1)ஆவது சமன்பாட்டில் ஈடு செய்தால்

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1} = \left(\frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} \right)^{\gamma - 1} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\gamma - 1} \times \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\gamma - 1}$$

எதிரிடையே வெப்பநிலைகளை மாத்திரம் பெருக்க

$$\left(\frac{T_1}{T^2} \right)^{\gamma} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\gamma - 1} \qquad -(3)$$

(1), (2), (3) — ஆகிய மூன்றும் முக்கிய சமன்பாடுகளாகும்.

கணக்கு :— ஒரு மோல் ஆக்சிஜன் தி. வெ. அ. வில் இருந்து வெப்பமாறாது இறுக்கி (Compress) 2·24 லீ-க்குக் கொண்டு வந்தால் அதன் இறுதி அழுத்தம் யாது ? அதன் இறுதி வெப்பநிலை யாது ?

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} \text{ அல்லது } \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma}$$

$$\frac{1}{P_2} = \left(\frac{2{\cdot}24}{22{\cdot}4}\right)^{1{\cdot}4} = \left(\frac{1}{10}\right)^{1{\cdot}4}$$

$$P_2 = 10^{1{\cdot}4}$$

$\log 10\, P_2 = 1{\cdot}4$ $\quad \therefore P_2 = 25{\cdot}12$ வா. ம. அ.

வெப்பநிலையைக் கீழ்க் கண்டவாறு கணக்கிடுக.

$$P_2V_2 = RT_2$$

$$25{\cdot}12 \times 2{\cdot}24 = 0{\cdot}082 \times T_2$$

$$T_2 = \frac{25{\cdot}12 \times 2{\cdot}24}{0{\cdot}082} = 686^{\circ} A$$

$$= (686-273)^{\circ}C = 413^{\circ}C$$

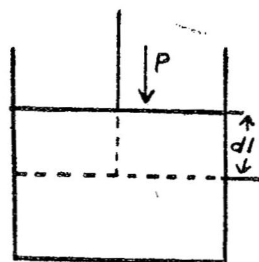
மீள்செயல் முறையும் மீளாச்செயல் முறையும் (Reversible and irreversible Processes) :

மீள்செயல் முறை (Reversible Process) :—ஒரு உருளைக் கலத்தில் கொதிநிலையில் நீரையும் அத்துடன் ஆவியையும் வைத்து நிறையற்ற உராய்தலற்ற (Frictionless) உந்துதண்டால் மூடப்படுகிறது. இந்த அமைப்பை (System) வெப்ப நிலையிலுள்ள தொட்டியில் வைக்க வேண்டும். உந்துதண்டை உள்ளே தாக்கும் ஆவி ஒரு வா. ம. அ. இருப்பதாகக் கொள்வோம். உந்து தண்டின்மேல் உள்ள அழுத்தத்தை ஒரு வெ. ம. அ. விலிருந்து மிகச் சிறிய அளவு குறைப்போம். உந்து தண்டு மேலே நகருகிறது. உள்ளே ஆவி விரிவடைகிறது. அழுத்தம் குறைகிறது. அழுத்தத்தைப் பழைய நிலைக்குக் கொண்டுவர உள்ளேயுள்ள நீர் ஆவியாக மாறுகிறது. இதற்கு வேண்டிய வெப்பம் வெளித் தொட்டியிலிருந்து எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இச்செயல்முறை போய்க்கொண்டேயிருக்கும். இதை நிறுத்த உந்துதண்டின் மேலேயுள்ள அழுத்தத்தை 1 வெ. ம. அ. வுக்குக் கொண்டுவந்தால் போதுமானது.

உந்துதண்டின்மேலுள்ள அழுத்தத்தை ஒரு வெ. ம. அ. விலிருந்து மிகச்சிறிய அளவு உயர்த்துவோம். உந்துதண்டு உள்ளே போகும். உள்ளேயுள்ள ஆவியின் அழுத்தம் கூடுவதால் சிறிது ஆவி நீராக மாறும். இதனால் வெளிவிடும் வெப்பத்தைத் தொட்டி எடுத்துக்கொள்ளும். அமைப்பு வெப்பநிலை மாருமல் (isothermal) இருக்கும்.

இந்தச் செயல்முறைகளில் எல்லா நேரத்திலும் ஒட்டும் விசையானது (Driving force) எதிர்க்கும் விசையை (Opposing force) விட மிகமிகச் சிறிய அளவே கூடியுள்ளது. விசையின் சிறிது மாற்றத்தால் செயல் முறையின் திசையே மாறிவிடுகிறது. இதுபோன்ற செயல்முறைக்கு 'மீள்செயல்முறை' (reversible process) எனப்பெயர். இதுபோன்று மிகச்சிறிய அளவு விசை மாற்றத்திற்குச் செயல்முறையின் திசை மாறுதிருப்பின் அந்தச் செயல்முறையை 'மீளாச்செயல்முறை' (irreversible process) என்றழைப்பது வழக்கம்.

மீட்சியில் வெப்பநிலைமாறு வினை (Reversibility and isothermal work):—ஓர் உருளைக்கலத்தில் இலட்சிய வாயுவை எடுத்துக் கொண்டு நிறையற்ற உராய்வற்ற உந்துதண்டால் மூடு. வெளியிலிருந்து அமுக்கும் அழுத்தத்தை P என்று வைத்துக் கொள்வோம். இது பூஜ்யமாக விருந்தால் அமைப்பிலுள்ள வாயு விரிவடையும். அப்பொழுது வெளிவேலை P d v=0. P-ஐ மெதுவாக உயர்த்திஞல் P d v கூடும். இது வாயுவால் செய்யப்படும் வேலை. உள்ளிருக்கும் வாயுவின் அழுத்தத்திற்கு வெளியழுத்தம் சமமாகிவிட்டால் வாயு விரிவடையாது. வெளியழுத்தமான P உள்ளிருக்கும் காற்றின் அழுத்தத்தைவிடக் கூடிவிட்டால் உள்ளிருக்கும் வாயுவின் கனஅளவு சுருங்குகிறது. இப்பொழுது வாயுவின்மேல் வேலை செய்யப்படுகிறது. வாயுவால் செய்யப்படும் வேலை (P d v) மிகுந்திருக்க வேண்டுமாஞல் P-யானது உள்ளிருக்கும் அழுத்தத்தைவிட மிகமிகச் சிறிய அளவே குறைந்திருக்க வேண்டும். இது போன்ற நிலையை 'மீட்சிநிலை' என்று முன்னமே படித்தோம். ஆகையால் மீட்சிநிலையில் ஒரு மாற்றம் நடந்தால் மட்டுமே அமைப்பானது கூடிய வேலை செய்ய முடியும் என்பது தெரியவருகிறது.



அழுத்தம் கனஅளவு வேலை.

படம் 4.2

ஓர் இலட்சிய வாயு வெப்பமாருமலும் மீட்சிநிலையிலும் விரிவடைந்தால் அது புரியும் வினையைக் கீழ்க் கண்டவாறு கணக்கிடலாம்.

மேல் மட்டவேலை (Maximum work) w

$$= \int_{V_1}^{V_2} P\,dv = n R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{V}$$

$$\left(\therefore PV = n R T; \quad P = \frac{n R T}{V} \right)$$

T மாருமலிருப்பதால்

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$W = n R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

கணக்கு :—2 மோல் இலட்சியவாயு 25 லீட்டரிலிருந்து 50 லீட்டராக விரிவடைந்தது. காற்று அழுத்தம் 1 வா. ம. அ. வெப்பநிலை = 27°C மீட்சிமுறையில் விரிவடைந்தால் அது செய்யும் வேலை யாது? அழுத்தம் மாருமல் சாதாரண முறையில் விரிவடைந்தால் செய்யும் வேலை யாது?

வெப்பமாரு மீட்சிமுறையில்

$$W = n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 2 \times 2 \times 300 \times 2{\cdot}3 \log \frac{50}{25}$$

$$= 920 \times 3 \times 0{\cdot}3010 = 2760 \times 0{\cdot}301$$

$= 830{\cdot}8$ கலோரி

வெப்பமாரு அழுத்தம்மாரு நிலையில்

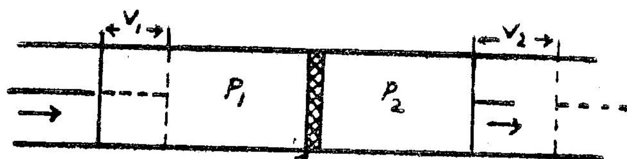
$W = P \triangle V = 1\,(50-25) = 25$ லீட்டர் – அட்மோஸ்பியர்

$= \frac{25}{0{\cdot}041} = 609.8$ கலோரி

ஜோல் தாம்சன் விளைவு (Joule Thomson Effect) :—சுருக்கி வைக்கப்பட்டவாயு ஒரு சிறு துவாரம் வழியாகவாவது சல்லடைத் துவாரமுடைய அடைப்பான் (Porous Plug) வழியாகவாவது திடீரென விரிவடைந்தால் வெப்பநிலை குறைகிறது என்று படித்தோம். விரிவடைவதற்கு முன்னும் பின்னும் முறையே E_1, E_2 என்பவை உள்ளாற்றல் என்று கொள்வோம்.

$$E_1 + P_1V_1 = E_2 + P_2V_2$$

ஜோல் தாம்சன் விளைவில் என்தால்பி (H) மாறுமலிருக்கிறது. அதாவது $\triangle H = 0$ அல்லது $dH = 0$; என்தால்பி அழுத்தத்திற்கும்



படம் 4.3

வெப்பநிலைக்கும் தகுந்தாற்போல் மாறக்கூடியது. இதைக் கணித முறையில் கீழ்க் கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

$dH = 0$; ஆகவே

$$-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} \qquad -(1)$$

μ என்பது ஜோல்தாம்சன் எண் (Joule Thomson Coefficient)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$$

என்தால்பி $H = E + PV$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$dE + Pdv = Tds$$

S = என்ட்ரோப்பி (Entropy)

$$\frac{dH}{dP} = T\frac{dS}{dP} + V$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

வெப்பநிலை மாருமலிருக்கும்போது

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \qquad -(2)$$

(1)ல் (2)ஐப் பதிலீடு செய்து

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_p} \qquad -(3)$$

வாண்டர்வால் வாயுச்சமன்பாட்டை எடுத்துக்கொண்டால்

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

பெருக்கினுல் $PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$

$\frac{ab}{V^2}$ மிகச் சிறியதாகையாற் புறக்கணிக்கலாம்.

$$PV = RT + Pb - \frac{a}{V}$$

$$V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{PV} = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} \qquad -(4)$$

கணிதமுறையில் 4-ஐ வேறுபடுத்தினுல் (differentiate)

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \qquad -(5)$$

(4) ஆவது சமன்பாட்டின்படி

$$\frac{R}{P} = \frac{V}{T} - \frac{b}{T} + \frac{a}{RT^2}$$

இதை (5) ல் பதிலீடு செய்தால்

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T} - \frac{b}{T} + \frac{2a}{RT^2}$$

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V - b + \frac{2a}{RT} \qquad -(6)$$

(6) ஐ (3)ல் பதிலீடு செய்து

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V - b + \frac{2a}{RT} - V}{C_p} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$$

வாண்டர்வால் வாயுவிற்கு

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$$

இதுவே ஜோல்தாம்சன் விளைவு.

$\frac{2a}{RT}$ யானது bஐ விட அதிகமாகவிருக்கும் வரை

$\frac{\Delta T}{\Delta P}$ நேர்மறை (Positive); அதாவது ஜோல்தாம்சன் விளைவினால் P குறைய வெப்பநிலை குறையும்.

$\frac{2a}{RT} = b$ என்றால் இவ்விளைவினால் வெப்பநிலை மாறாது.

$\frac{2a}{RT}$ யானது bஐ விடக் குறைவாக இருக்கும்போது ஜோல்தாம்சன் விளைவினால் வெப்பநிலை கூடும். T-அதிகமானால் இது போன்ற நிலை எல்லா வாயுவுக்கும் ஏற்படும். ஒரு வாயுவுக்கு $\frac{2a}{RT} = b$ என இருக்கும்போது T-ஐ அதன் 'தலைகீழ் வெப்பநிலை' (Inversion temperature) என்றழைக்கிறோம். ஹீலியத்திலும் ஹைட்ரஜனிலும் $\frac{b}{a}$ பெரியது. T சாதாரண மதிப்பிலிருந்தாற்கூட $\frac{2a}{RT}$ யானது b-ஐ விடக் குறைவு. ஆகையால் ஜோல்தாம்சன் விளைவு வெப்பத்தைக் கொடுக்கிறது. இவ்விரு வாயுக்களையும் இவ்விளைவால் குளிர வைக்க வெப்ப நிலையை T_i (Inversion temperature)க்கும் கீழே மிகவும் குறைக்க வேண்டும். தலைகீழ் வெப்ப நிலை

$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

பாயில் வெப்ப நிலை $T_B = \frac{a}{Rb}$

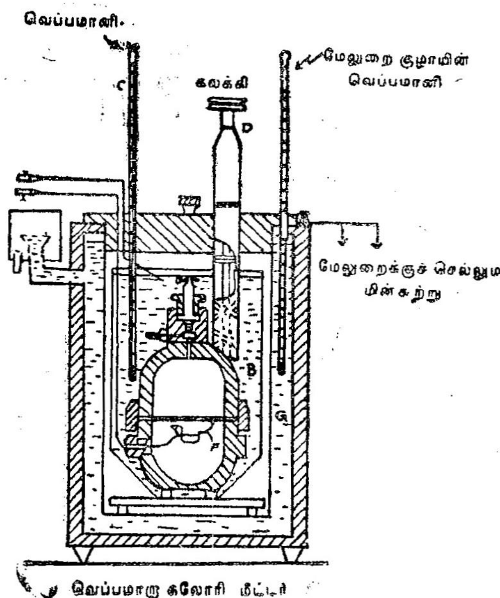
வெப்ப வேதியியல் (Thermochemistry):— ஒரு வினை நிகழும் போது வெப்ப ஆற்றல் உட்கொள்ளப்படுகிறது அல்லது வெளிவிடப்படுகிறது. வினைபொருள் (Product)களின் உள்ளாற்றலை விட வினைபடுபொருள் (reactant) களின் உள்ளாற்றல் அதிகமிருக்கும் போது வெப்பம் வெளியில் விடப்படுகிறது. இது போன்ற வினைக்கு வெப்பம் உமிழ்வினை '(Exothermic reaction)'

எனப்பெயர். சில வேளை விளைபொருள்களின் உள்ளாற்றல் வினைபடுபொருள்களின் உள்ளாற்றலைவிட மிகுந்திருக்கும். இப்போது வெளி வெப்பம் உள்ளே எடுத்துக் கொள்ளப்படு கிறது. இவ்வினைக்கு 'வெப்பங் கொள்வினை (Endothermic reaction)' எனப் பெயர். உள்ளாற்றல் அதன் நிலையை (வாயு, நீர்ம, திடநிலைகளை)ப் பொறுத்ததாகும். வேதியியல் வினைகள் யாவற்றிலும் ஆற்றலின் அழியாத்தன்மை கடைப்பிடிக்கப் படுகிறது. இவ்விதிப்படி

" ஆற்றலை ஒரு வகையிலிருந்து மற்றொரு வகைக்கு மாற்ற லாம். ஆனால் ஆக்கவோ அழிக்கவோ முடியாது."

வெப்ப ஆற்றல் மாற்றங்களைக் கலோரி (Calorie), ஜோல் (Joule) அல்லது கிலோ கலோரி (Kilo calorie) என்னும் அலகுக ளில் குறிப்பிடுவது வழக்கம். 1000 கலோரிகளைக் கொண்டது ஒரு கிலோ கலோரி.

வெப்பமாற்றங்களை அளத்தல்:—வேதிவினையின் வெப்ப மாற்றத்தை அளக்கும் கருவிக்கு 'கலோரி மீட்டர்' (Calorimeter)



எனப் பெயர், இக்கருவியின் முக்கியபகுதி தாமிரத்தால் செய்யப்

படம் 4,4

பட்டது. இதில் நீர் வைக்கப்பட்டுள்ளது. இதிலிருந்து வெப்பம் வெளியேறுமலும் உள்நுழையாமலும் பாதுகாக்கப்படுகிறது. வினைபுரியும் அறை இந்நீரினுள் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. வெப்பம் உமிழ் வினையாயின் நீரின் வெப்ப நிலை கூடும். இதனுலுண்டான வெப்பநிலை மாறுபாட்டினை பெக்மன் வெப்பமானி (Beckmann Thermometer) யைப் பயன்படுத்தி அறியலாம். நீரின் அளவும் அதன் வெப்ப எண் (Specific heat)ணும் தெரிந்து இருந்தால் மொத்த உமிழ் வெப்பத்தைக் கணக்கிடலாம். கதிர்வீசல் (radiation), கடத்தல் (Conduction), குளிர் வீதம் (rate of cooling), கலோரி மீட்டரின் வெப்பச் சமநீர் (Water equivalent of calorimeter) ஆகியவைகளை அளந்தறிவது கடினம். இதற்காக எரிதல் வெப்பம் (Heat of eombustion) தெரிந்த (பென்சாயிக் அமிலம், நாப்தலீன், குளுகோஸ் போன்றவை) குறிப்பிட்ட அளவு பொருளைக் கலோரிமீட்டருக்குள் எரியவைத்து அதனுலுண்டான வெப்பத்தினுல் ஏற்பட்ட வெப்பநிலை மாறுபாட்டை அளப்பது வழக்கம்.

பாம் கலோரிமீட்டர் (Bomb Calorimeter) என்னும் கருவியைப் படத்திற் (4—2) காணலாம். வினைபுரியும் அறையை பாம் என்று கூறுகிறேம். இது பிளாட்டினத் தகட்டாலோ அல்லது துருப்பிடிக்காத எஃகு உலோகக் கலவையாலோ செய்யப்பட்டது. பாமைச் சுற்றி B என்னும் பாத்திரத்தில் நீர் இருககிறது. C என்பது பெக்மன் வெப்பமானி. D என்பது எந்திரக் கலக்கி (Stirrer), எரி வெப்பம் வேண்டிய சேர்மத்தை நிக்கல் அல்லது பிளாட்டின மூசை (Crucible)யில் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். பாமினுள் வைத்து பாமில் (Bomb) ஆக்சிஜனை 15-லிருந்து 20 வா.ம. அ. வில் நிரப்பிக் கலோரி மீட்டருக்குள் வைக்க வேண்டும். சேர்மம் மின்னேட்டத்தால் ஒரு கம்பி மூலம் கொளுத்தப்படுகிறது. அக்கம்பி எடுத்துக்கொள்ளும் வெப்பத்தைக் கணக்கிற் சேர்க்கவேண்டும்.

கதிர் வீசலினுல் வெப்பம் கடத்தப்படாமலிருக்க நீர் நிரப்பிய மேலுறை (G) ஒன்று பொருத்தப்பட்டுள்ளது. இதன் வெப்பநிலையும் கலோரி மீட்டரின் வெப்பநிலையும் எப்பொழுதும் ஒன்றுபோல இருக்குமாறு மின் கருவி பயன் படுத்தப்படுகிறது. இதனுல் இக் கலோரி மீட்டரை 'வெப்பமாருக் (adiabatic) கலோரிமீட்டர்' என்று அழைப்பது வழக்கம்.

அழுத்தம் மாருநிலையிலும் கன அளவு மாருநிலையிலும் வினை காரிய வெப்ப ஆற்றல் (Heat of reaction at constant pressure and at constant volume) :— பல வினைகள் அழுத்தமாருநிலையில்

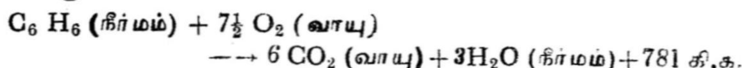
வினைபுரியப்படுகின்றன. ஆகையால் என்தால்பி மாற்றம் ($\triangle H$) முக்கியமாகும், பொருள்களின் வெப்ப ஆற்றலை ஒப்பிட்டுப்பார்க்க அவைகளை ஒரு வா. ம. அ. விலும் 25°C-லும் எடுத்துக்கொள்வது வழக்கம். இது 'அளவறி நிலை (Standard State)' என்றழைக்கப்படுகிறது. (காட்டு : $\triangle H^{o}_{298}$) தனிமங்கள் யாவற்றிற்கும் என்தால்பி (H) பூஜ்யமாக எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது.

வினைபடுபொருளும் விளைபொருளும் திடப்பொருள்களாகவோ நீர்மங்களாகவோ இருப்பின் அழுத்தமாறுநிலையிலும் கனஅளவு மாறுநிலையிலும் ஒரே வெப்பஆற்றல் மாற்றத்தைக் கொடுக்கும். ஆனால் இவைகளில் வாயுக்கள் இருந்தால் $\triangle H$ என்பது வேறு. $\triangle E$ என்பது வேறு. $\triangle E$ என்பது கனஅளவு மாறாதநிலையில் உள்ளாற்றலின் மாற்றம்

$$\triangle H = \triangle E + P\triangle V$$
$$= \triangle E + \triangle n\, RT$$

$\triangle n$ = விளைபொருளின் மொத்த மோல்களினின்று வினைபடு பொருள்களின் மொத்த மோல்களைக் கழித்து வருவதாகும்.

கணக்கு :



C_6H_6 (நீர்மம்) $+ 7\frac{1}{2}\, O_2$ (வாயு)
$\longrightarrow 6\, CO_2$ (வாயு) $+ 3H_2O$ (நீர்மம்) $+ 781$ கி.க.

இவ்வினையில் கனஅளவு மாறுநிலையில் வெப்பஆற்றல் மாற்றம் $\triangle E_{25°c} = -781$. அழுத்தமாறு நிலையில் வெப்ப ஆற்றல் ($\triangle H$) யாது?

$$\triangle H = \triangle E + \triangle n\, RT$$
$$= -781 + \frac{(6 - 7\frac{1}{2}) \times 1{\cdot}987 \times 298}{1000}$$
$$= -781 - 0.89 = -782 \text{ கி. கலோரி.}$$

குறிப்பு :—வெப்பஆற்றல் வெளியிடும்போது $\triangle E$, $\triangle H$ என்பவை எதிர்குறி (—ve) யாகும். வெப்பம் உள்ளிழுக்கும்போது $\triangle H$, $\triangle E$ நேர் குறியைப் பெற்றிருக்கும்.

கிர்க்காஃபின் விதி (Kirchhoff's law) :— பொருள்களின் வெப்ப எண் வெப்பநிலைக்குத் தகுந்தாற்போல் மாறக்கூடியது. ஆகவே வினைசார்வெப்பஆற்றல் வினைபுரியப்படும் வெப்பநிலையைச் சார்ந்தது. குறுகிய வெப்பநிலை மாற்றத்திற்குக்கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள கிர்க்காஃபின் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

$$\triangle H_2 - \triangle H_1 = \triangle Cp\ (T_2 - T_1)$$

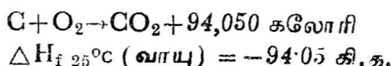
$\triangle Cp = \Sigma Cp$ விளைபொருள்கள் $- \Sigma Cp$ வினைபடுபொருள்கள்.

கணக்கு :—

$\frac{1}{2}H_2$ (வாயு) $+ \frac{1}{2}Cl_2 = HCl$ வாயு $\triangle H_{280^\circ k} = -22$ கி. க. $\triangle H$ஐ 348°-K-யில் கண்டுபிடிக்க. இந்த இரு வெப்பநிலைகளின் சராசரி வெப்ப எண்களாவன : H_2 (வாயு) $= 6{\cdot}82$ கலோரி/மோல்; Cl_2 (வாயு) $= 7{\cdot}71$ கலோரி / மோல்; HCl (வாயு) $= 6{\cdot}81$ கலோரி / மோல்.

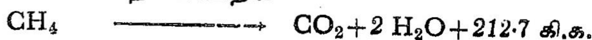
$$\triangle H_{348} - \triangle H_{280} = (6{\cdot}82 - \tfrac{1}{2} \times 7{\cdot}71 - \tfrac{1}{2} \times 6{\cdot}81)\ (348 - 280)$$
$$= -0{\cdot}46 \times 68 = -27{\cdot}6 \text{ கலோரி}$$
$$\triangle H_{348} = -22000 - 27{\cdot}6 = -22028 \text{ கலோரி}$$
$$= -22{\cdot}028 \text{ கி.க.}$$

உருவாதல் வெப்பம் (Heat of formation): $\triangle Hf$ அளவறிநிலையிலுள்ள தனிமங்கள் சேர்ந்து ஒரு கராம் மோல் சேர்மமுண்டாகும் பொழுது ஏற்படும் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றத்திற்கு அச்சேர்மத்தின் 'உருவாதல் வெப்பம்' எனப் பெயர்.



$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94{,}050 \text{ கலோரி}$$
$$\triangle H_{f\ 25^\circ C} \text{ (வாயு)} = -94{\cdot}05 \text{ கி.க.}$$

எரிதல் வெப்பம் (△ H comb):—ஒரு கிராம் மோல் தனிமத்தையோ சேர்மத்தையோ தேவைக்கு அதிகமான ஆக்சிஜன் வாயுவில் எரித்தால் அதனுலுண்டாகும் வெப்ப ஆற்றல் 'எரிதல் வெப்பம்' எனப்பெயர்.



$$CH_4 \xrightarrow[\text{ஆக்சிஜன்}]{\text{தேவைக்கதிக}} CO_2 + 2\,H_2O + 212{\cdot}7 \text{ கி.க.}$$

$$\triangle H_{25^\circ C} \text{ எரிதல்} = -212{\cdot}7 \text{ கி. கலோரி}$$

வினை வெப்பம் (Heat of reaction) :— வேதிச்சமன்பாட்டிற் காட்டியுள்ளபடி வினைபடுபொருளகள் யாவும விளைபொருளாக மாற்றமடைந்தால ஏற்படும வெபப ஆற்றல் மாற்றத்திற்கு 'வினை வெபபம' எனபபெயர். சமனபாட்டிலுள்ள பொருளகளின் நிலைகளைக் குறிகக வேண்டும்.

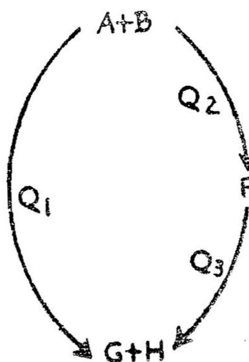
லாவோய்சியர், லாப்லேஸ் விதி (Lavoisier and Laplace Law): ஒரு சோமததை இரண்டு அல்லது அதற்கு மேறபட்ட கூறுகளாக (component)ச் சிதைக்கத் தேவையான வெப்பஆற்றல்

அதே சேர்மத்தை அதே கூறுகளிலிருந்து தொகுக்கத் தேவையான ஆற்றலுக்குச் சமம்.

ஹெஸ்ஸின் (1840) வெப்பமாறுக் கூடல் விதி (**Hess's law of constant Heat Summation**) :—இவ்விதியின்படி " ஒரு வினை எவ்வழிச் செயல்படினும் அவ்வினையிலேற்படும் மொத்த வெப்பஆற்றல் மாற்றம் மாறுபடுவதில்லை."

படத்திற் காட்டியபடி A,B என்னும் இரு வினைபடுபொருள்கள் G,H என்னும் இரு விளைபொருள்களைத் தருகின்றன. இதை இரண்டு வழியிற் செயற்படுத்தலாம. ஒரு பக்கத்தில் ஒரு படியில் (Step) விளைபொருள்கள் கிடைக்கின்றன. அப்பொழுது வெப்பமாற்றம் Q_1; மற்றொரு பக்கத்தில் இரண்டு படிகளில் F-வழியாக விளைபொருள்கள் கிடைக்கின்றன. இவ்வழியில் வெப்ப ஆற்றல் மாறுதல் Q_2+Q_3. இவ்விதியின்படி

$$Q_1=Q_2+Q_3.$$

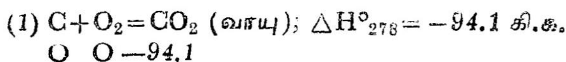


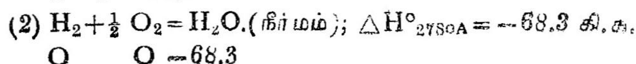
வேதி வினையின் மாற்றுவழிகள்

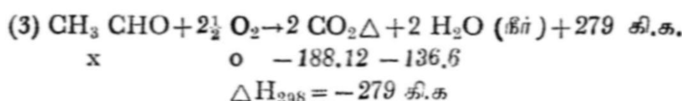
படம் 4.5

இவ்வாறில்லாவிடில் $Q_2+Q_3-Q_1$ என்பது இந்தச் சுற்று (cycle) வினையின் நிகர ஆற்றலாகும். இது ஓயா இயக்கு எந்திரமாகி (Perpetual Motion machine) விடும். இது சாத்தியமில்லையாதலால் $Q_1=Q_2+Q_3$ என்பதுதான் சரியாகும். சோதனை முறைகளால் ஆய முடியாத பல வினைகளின் வெப்ப ஆற்றல் மாற்றங்களை இவ்விதியைப் பயன்படுத்திக் கண்டுபிடிக்கலாம். இதைக் கீழ் காண்க.

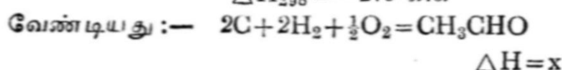
கணக்கு : CO_2 (வாயு), H_2O நீர்மம் ஆகியவைகளின் உருவாதல் வெப்பம் 94.3, 68.3 கி. கலோரியாகும். அளவறி நிலையில் அசெடால் டிஹைடு (CH_3 CHO)வின் எரிதல் வெப்பம் 279.0 கி. கலோரி/மோல. CH_3 CHOவின் உருவாதல் வெப்பம் யாது?


(1) $C+O_2=CO_2$ (வாயு); $\triangle H^\circ_{278}=-94.1$ கி.க.
O O -94.1


(2) $H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O$.(நீர்மம்); $\triangle H^\circ_{278oA}=-68.3$ கி.க.
O O -68.3


(3) $CH_3\ CHO + 2\frac{1}{2}\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 \triangle + 2\ H_2O$ (நீர்) $+ 279$ கி.க.

$\quad x \qquad\qquad o \quad -188.12 \ -136.6$


$\triangle H_{298} = -279$ கி.க

வேண்டியது :— $2C + 2H_2 + \frac{1}{2}O_2 = CH_3CHO$

$\triangle H = x$

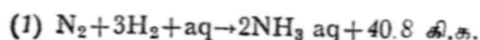
(3) ஆவது சமன்பாட்டின்படி

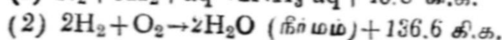
$x \triangle H_f\ CH_3\ CHO = 2\triangle\ H_{co2} + 2\triangle H_2O - \triangle H$ எரிதல்

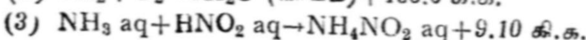
$= -188.2 - 136.6 + 279$

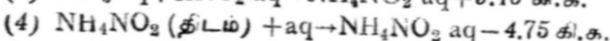
$= -45.8$ கி.க

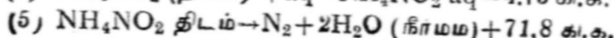
கணக்கு : கொடுக்கப் பட்டிருக்கும் புள்ளிவிவரங்களைக் கொண்டு நைட்ரஸ் அமிலம் (HNO_2) நீர்தத நிலையிலிருக்கும போது அதன் உருவாதல் வெப்பத்தைக் கணக்கிடுக.


(1) $N_2 + 3H_2 + aq \rightarrow 2NH_3\ aq + 40.8$ கி.க.

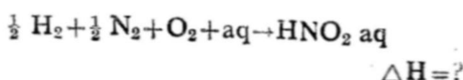

(2) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (நீர்மம்) $+ 136.6$ கி.க.


(3) $NH_3\ aq + HNO_2\ aq \rightarrow NH_4NO_2\ aq + 9.10$ கி.க.


(4) NH_4NO_2 (திடம்) $+ aq \rightarrow NH_4NO_2\ aq - 4.75$ கி.க.

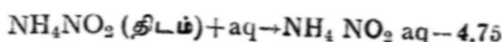

(5) NH_4NO_2 திடம் $\rightarrow N_2 + 2H_2O$ (நீர்மம) $+ 71.8$ கி.க.

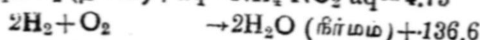
வேண்டுவது :—

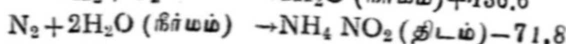

$\frac{1}{2}\ H_2 + \frac{1}{2}\ N_2 + O_2 + aq \rightarrow HNO_2\ aq$

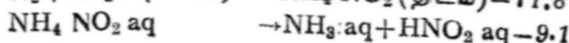
$\triangle H = ?$

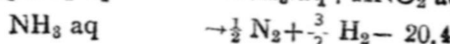
சமன்பாடுகள் (4) ஐயும் (2) ஐயும் எழுதிச் சமன்பாடுகள் (5), (3), $\frac{1}{2}$ (1) முதலியவைகளைத் திருப்பி எழுதிக் கூட்டுக.

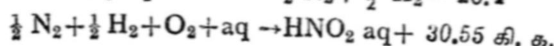

NH_4NO_2 (திடம்) $+ aq \rightarrow NH_4\ NO_2\ aq - 4.75$

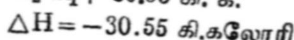

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (நீர்மம்) $+ 136.6$


$N_2 + 2H_2O$ (நீர்மம்) $\rightarrow NH_4\ NO_2$ (திடம்) $- 71.8$


$NH_4\ NO_2\ aq \rightarrow NH_3\ aq + HNO_2\ aq - 9.1$


$NH_3\ aq \rightarrow \frac{1}{2}\ N_2 + \frac{3}{2}\ H_2 - 20.4$

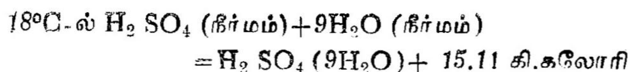

$\frac{1}{2}\ N_2 + \frac{1}{2}\ H_2 + O_2 + aq \rightarrow HNO_2\ aq + 30.55$ கி. க.


$\triangle H = -30.55$ கி.கலோரி

கரைசல் வெப்பம் (Heat of Solution) :— ஒரு பொருள் மற்றொரு பொருளிற கரையும போது ஏற்படும் வெப்பமாற்றத் திறகுக் கரைசல வெப்பமெனப பெயர்.

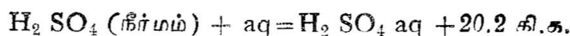
குறைந்த அளவிலுள்ள பொருளைக் கரைபொருள் என்றும் கூடிய அளவில உள்ளதைக் கரைப்பான் என்றும கூறுவது

மரபு. கரைப்பானின் அளவுக்குத் தகுந்தாற்போல் வெப்பமாற்ற மேற்படுவதால் கரைசல் வெப்பத்தை எழுதும்போது கரை பொருளின் மோலுடன் கரைப்பானின் மோல் அளவையும் குறிக்க வேண்டும்.



$$18^\circ C\text{-ல் } H_2SO_4 \text{ (நீர்மம்)} + 9H_2O \text{ (நீர்மம்)}$$
$$= H_2SO_4 (9H_2O) + 15.11 \text{ கி.கலோரி}$$

கரைப்பானை நீரின் அளவைக் கூட்டிக்கொண்டே போனால் ஓர் எல்லைக்குப் பிறகு வெப்பமாற்றத்தில் வேறுபாடு காண முடியாது. இதுபோன்ற எல்லையைக் கடந்த கரைசலை aq என்னும் குறியிட்டு விளக்குவது வழக்கம்.



$$H_2SO_4 \text{ (நீர்மம்)} + aq = H_2SO_4\ aq + 20.2 \text{ கி.க.}$$

பகுப்புக் கரைசல் வெப்பம் (Differential heat of solution) :— ஒரு மோல் கரைப்பானை மிக அதிக அளவு கரைசலிற் சேர்க்கும் பொழுது உண்டாகும் வெப்பமாற்றத்திற்குப் 'பகுப்புக் கரைசல் வெப்பம்' எனப்பெயர். ஒரு மோல் கரைப்பானைச் சேர்ப்பதால் கரைசலின் அடர்வு மாறாமலிருக்க வேண்டும், அதாவது எடுத்துக்கொண்ட கரைசலிற் கரைப்பானின் அளவு அதிகமாக விருக்க வேண்டும்.

தொகுப்பு அல்லது மொத்தக் கரைசல் வெப்பம் (Total or integral heat of solution) :— ஒரு மோல் கரைபொருளானது ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு கரைப்பானிற் கரையும்போது ஏற்படும் வெப்ப மாற்றமாகும்.

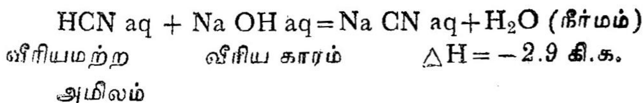
நடு நிலையாக்கல் வெப்பம் (Heat of neutralisation) :— நீர்த்த ஒரு கிராம் சமான எடை காரத்துடன் நீர்த்த ஒரு கிராம் சமான எடை அமிலம் சேர்ந்து நடுநிலையாக்குதலால் உண்டாகும் வெப்ப மாற்றத்திற்கு 'நடுநிலையாக்கல் வெப்பம்' எனப்பெயர்.

அமிலமும் காரமும் வீரியமாக (Strong) இருப்பின் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் ஒரு மாறிலியாக இருக்கிறது. $\Delta H_{20^\circ c} = -13.8$ கி.க. ஏனெனில் நீர்த்த நிலையில் வீரியகாரமும் வீரிய அமிலமும் உப்பும் அயனி நிலையில் இருக்கின்றன. இச்சேர்க்கையில் ஹைட்ரஜன் அயனியும் (H^+) ஹைட்ராக்சைடு அயனியும் (OH^-) சேர்ந்து நீரைக் கொடுப்பதுதான் பொதுப்படையான வினை. அதனாலேதான் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் இது போன்ற சேர்க்கையில் மாறிலியாக இருக்கிறது.



$$H^+aq + OH^-aq = H_2O \text{ (நீர்மம்)} + 13.8 \text{ கி.க.}$$

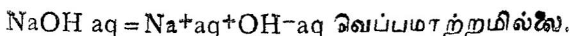
அமிலமாவது காரமாவது அல்லது இரண்டுமே வீரியமற்று (Weak) இருப்பின் நடுநிலையாக்கல் வெப்பம் வினைக்கு வினை மாறும்.



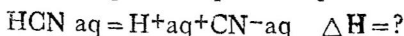
$$HCN\ aq + Na\ OH\ aq = Na\ CN\ aq + H_2O \text{ (நீர்மம்)}$$

வீரியமற்ற அமிலம் வீரிய காரம் $\Delta H = -2.9$ கி.க.

இதிலிருந்து HCN னுடைய அயனியாக்கல் வெப்பத்தை அறியலாம்.



$NaOH\ aq = Na^+aq + OH^-aq$ வெப்பமாற்றமில்லை.

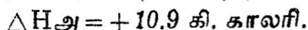


$HCN\ aq = H^+aq + CN^-aq \quad \Delta H = ?$



$H^+aq + OH^-aq = H_2O \quad \Delta H = -13.8$ கி.க.

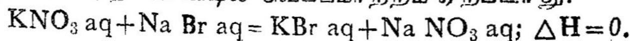
ஆகையால் OH அயனியாக்கல் (HCN) $= -(-13.8)\ (-2.9)$



$\Delta H_{அ} = +10.9$ கி. காலரி.

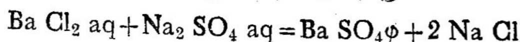
10.9 கி காலரி வெப்பத்தை 'அயனியாக்கல் வெப்பம் (Heat of ionization)' என்றழைப்பர். ஒரு மோல் HCNஐ நீர்மநிலையில் அயனியாக்க எடுத்துக்கொண்ட வெப்பமாகும் இது.

உப்புக் கரைசல்களின் வெப்ப நடுநிலை (Thermo neutrality of salts) :—வீரிய அமிலகாரங்களிலிருந்து உண்டான உப்புக்கள் யாவும் நீர்த்த கரைசலில் முழுவதுமாக அயனிநிலையில் இருக்கின்றன. இது போன்ற கரைசல்கள் ஒன்றோடொன்று கலந்தால் வேதிவினை ஏற்படாவிடில் வெப்பமாற்றம் ஏற்படாது.

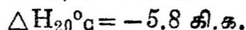


$KNO_3\ aq + Na\ Br\ aq = KBr\ aq + Na\ NO_3\ aq; \ \Delta H = 0.$

வேதிவினை ஏற்படில் வெப்பநடுநிலை யிராது. காட்டாக சோடியம் சல்பேட்டு கரைசலுடன் பேரியம் குளோரைடு கரைசல் கலந்தால் வேதிவினையின் பயனாக $Ba\ SO_4$ வீழ்படிவு உண்டாகிறது. வெப்பமாற்றமும் ஏற்படுகிறது.



$Ba\ Cl_2\ aq + Na_2\ SO_4\ aq = Ba\ SO_4\downarrow + 2\ Na\ Cl$



$\Delta H_{20^\circ C} = -5.8$ கி.க.

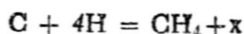
பிணைப்பு ஆற்றல் (Bond energy) :— ஒரு மோல் பிணைப்புகளை வாயுநிலையிலுள்ள அணுக்களிலிருந்து தொகுக்கும்போது வெளிவிடும் ஆற்றலுக்குப் 'பிணைப்பு ஆற்றல்' எனப் பெயர்.

பிணைப்பைப் பிரிப்பதற்கு ஆற்றல் ஊட்டம் தேவை. பிணைப்பைத் தொகுக்கும்போது எப்போதும் ஆற்றல் உமிழப்படுகிறது. இரு அணுக்களுக்கிடையே உள்ள பிணைப்பு எல்லாச் சேர்மங்களிலும் ஒரே மதிப்பு உள்ளதன்று. அட்டவணையிற் கொடுத்திருப்பவை சராசரிப் பிணைப்பாற்றலே ஆகும்.

கே. ஃபஜான்ஸ் (**K. Fajans**) *1920*-ஆம் ஆண்டில் பிணைப் பாற்றலைக் கண்டுபிடிக்கும் முறையைத் தந்தார். ஹைட்ரஜன், ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன் மூலக்கூறுகளைப் பிரிக்கத் தேவைப்படும் ஆற்றல்கள்:

$H_2 = 2H$	$\triangle H = 103$ கி. கலோரி
$O_2 = 2O$	$\triangle H = 117$ கி. கலோரி
$N_2 = 2N$	$\triangle H = 170$ கி. கலோரி
$C = C$ (வாயு)	$\triangle H = 125$ கி. கலோரி
திடம்	

கணக்கு: ஹைட்ரஜன் கார்பன் ஆகியவைகளின் எரிதல் வெப்பத்திலிருந்து மீதேனின் உருவாதல் வெப்பம் $\triangle Hf = -17 \cdot 9$ கி. கலோரி எனக் கணக்கிட்டிருக்கிறார்கள். மேலே கொடுத்த மதிப்புகளிலிருந்து ஒரு $C-H$ பிணைப்பு ஆற்றலைக் கண்டுபிடிக்க.



$$C + 4H = CH_4 + x$$

வாயு

$$125 \qquad 206 \qquad -17 \cdot 9$$

$$x = 125 + 206 + 17 \cdot 9 = 348 \cdot 9 \text{ கி.க.}$$

$$\triangle H = -348 \cdot 9 \text{ கி. கலோரி}$$

மீதேனில் $4\ C-H$ பிணைப்பு உள்ளது. ஆகவே ஒரு $C-H$ பிணைப்பின் ஆற்றல் $= \frac{348 \cdot 9}{4} = 87 \cdot 2$ கி. க.

வெப்ப இயக்க இயலின் இரண்டாம் விதி (Second law of Thermodynamics):— எடுத்துக்கொண்ட அமைப்பினுல் உட்கொள்ளப்பட்ட வெப்பத்திற்கும் அதனுற் செய்யப்பட்ட வெளி வேலைக்குமுள்ள சார்பினை வெப்பஇயக்க இயலின் முதல் விதி விளக்குகிறது. உட்கொண்ட வெப்பத்தின் மூலத்தையோ அவ் வெப்பம் எத்திசையிற் செல்லவல்லது என்பதைப் பற்றியோ முதல் விதி கூறவில்லை.

அனுபவத்திலிருந்து நோக்குங்கால் வெப்பம் தன்னிச்சையாகச் செல்ல வேண்டுமானுல் ஒரே திசையிலேதான் செல்லும். அதாவது மிகைவெப்பநிலை இடத்திலிருந்து குறைவெப்பநிலை இடத்திற்குச் செல்லும். அதுபோலவே நீரானது உயர்மட்டத்திலிருந்து கீழ்மட்டத்துக்கு ஓடுகிறது. மின்னேட்டம் நிறைமின் அழுத்தப் புள்ளியிலிருந்து குறைமின் அழுத்தப் (Potential) புள்ளிக்கு ஓடுகிறது. இதுபோல இயற்கையாக ஒரு திசையை நோக்கியே செல்வதற்குக் காரணம் அவை ஒவ்வொன்றும் சமநிலையை (Equilibrium) அடைய முயல்வதேயாகும்.

கிளாசியஸ் (Clausius) என்னும் **விஞ்ஞானியும்** லார்டு கெல்வின் (Lord Kelvin) என்னும் விஞ்ஞானியும் சேர்ந்து வெப்ப இயக்க இயலின் இரண்டாம் விதியைக் கீழ்க்கண்டவாறு தந்தனர்.

"தானியங்கிப்பொறி (machine) யொன்று வெளிமாற்றத்தின் உதவியின்றி ஓர் இடத்திலிருந்து அதைவிடமிக்க வெப்பநிலையுள்ள இடத்திற்கு வெப்பத்தைக் கடத்திச் செல்ல முடியாது."

வெப்பஆற்றல் முழுவதையும் வெளிவேலையாக மாற்றமுடியாது என்னும் உண்மை தெரிய வந்தது. இதைக் காரணமாகக் கொண்டும் வெப்பஇயக்க இயலின் இரண்டாம் விதிக்கு வரைவிலக்கணம் கீழ்க்கண்டவாறு காணலாம்:

"வெளியிலோ வேறு இடங்களிலோ மாற்றங்களை ஏற்படுத்தாமல் வெப்பஆற்றல் முழுவதையும் அதற்குச் சமமான (equivalent) வெளி வேலையாக மாற்றக்கூடிய சுற்றுப் (cycle) பணிபுரியும் பொறியினைத் தோற்றுவிக்கமுடியாது."

கார்னுட் (Carnot) தேற்றம் (Theorem):— இரண்டு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலைகளினிடையே மீட்சிப் பணி புரியும் (reversible) பொறிகள் யாவும் ஒரே படித்தான திறனுடையவை (Efficiency) யாக விருக்கும்

திறன் (Efficiency): வெப்பஆற்றலை மாத்திரம் முழுவதுமாக வெளிவேலையாகவோ மாற்ற ஆற்றலாகவோ மாற்றமுடியாது. மாற்ற ஆற்றல்கள் யாவையும் மின், ஒளி, பொறி முழுவதுமாக ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றாக மாற்றலாம். வெப்பஆற்றலாகவும் மாற்றலாம். Q_2 என்னும் வெப்பத்தை ஒரு பொறி எடுத்துக்கொண்டு அதன் ஒரு பகுதியை வெளி வேலையாக மாற்றுகிறது என்று வைத்துக் கொள்வோம். அது போல மாற்றப்பட்ட பின்ன

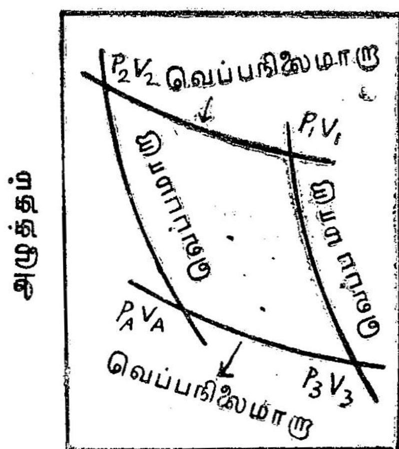
வெப்பம் W எனில் $\frac{W}{Q_2}$ திறனாகும்.

கார்னுட் சுற்று (Carnot Cycle) :— ஓர் அமைப்பானது (System) பல நடவடிக்கைகளுக்கு உட்படுத்தப்பட்டபிறகு தொடக்க நிலைக்கே கொண்டுவரப்படுவதற்குச் சுற்று (Cycle) எனப் பெயர்.

கார்னுட் சுற்றில் ஒரு மோல் இலட்சியவாயுவை உருளைக் கலத்தில் எடுத்துக்கொண்டு அதன்மேல் நிறை, உராய்தல் (friction) முதலியன இல்லாத உந்துதண்டால் மூடப்பட்டுள்ளது.

இவ்வாயுவானது இரண்டு வெப்பநிலைமாருப் படிநிலைக்கும் (isothermal), இரண்டு வெப்பமாருப் (adiabatic) படிநிலைக்கும் (Steps) உட்படுத்தப்பட்டுத் தொடக்க நிலைக்கு மறுபடியும் கொண்டுவரப்படுகிறது. இச்சுற்றில் வாயுவானது மேல் வெப்பநிலையான T_2 வில் வெப்பத்தை எடுத்துக்கொண்டு கீழ் வெப்பநிலையான T_1 ல் உமிழ்கிறது. இதனால் வெளிவேலை நடைபெறுகிறது. இவ்வேலையே இவ்விரண்டு வெப்ப நிலைக்கு நடுவே எப்பொறியும் செய்யக்கூடிய மேல்மட்ட (Maximum) வேலையாகும். இதுவே கார்னுட் சுற்றின் சிறப்பு.

(1) **வெப்பநிலை மாருது விரிவடைதல்:** தொடக்க அழுத்த கன அளவு வெப்பநிலைகள் P_2, V_2, T_2 என்று முறையே இருக்கட்டும். இலட்சிய வாயு மீட்சிமுறை (reversible) யில் வெப்பநிலை மாருமல் (isothermal) P_1, V_1, T_2 என்னும் நிலைக்கு விரியட்டும். இப்பொழுது



கார்னுட் சுற்று
படம் 4·6

$$\text{வெளிவேலை} \quad W_1 = RT_2 \; ln \; \frac{V_1}{V_2} q_2$$

வெப்பநிலை மாருமலிருப்பதால் இவ்வேலைக்கு வேண்டிய வெப்பம் வெளியிலிருந்து எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. இதை q_2 என்று கொள்வோம்.

(2) **வெப்பமாரு விரிவடைதல்:**—பிறகு இதே வாயு வெப்ப மாரு நிலையில் P_3 அழுத்தத்திற்கும் V_3 கன அளவுக்கும் T_1 வெப்ப

நிலைக்கும் விரியட்டும். வெப்பமாறு நிலையில் வெளியிலிருந்து வெப்பம் உள்ளே புகவோ உள்வெப்பம் வெளியே போகவோ முடியாது. உள்ளாற்றலினால் (Internal Energy) விரிதல் நடைபெறுகிறது. அப்பொழுது வெப்பநிலை T_1 க்குக் குறைகிறது. இதில் வெளிவேலை $W_2 = -\triangle E = -Cv\ (T_2 - T_1)$

(3) வெப்பநிலைமாறுச் சுருங்கல்:- P_3, V_3, T_1 என்னும் நிலையிலிருக்கும் உருளைக்கலத்திலுள்ள இலட்சியவாயு P_4, V_4, T_1 என்னும் நிலைக்கு வெப்பநிலை மாறுமற் சுருங்குகிறது. அமைப்பின் மேல் வேலை நடைபெறுகிறது. வெப்பநிலை மாறுமற் சுருங்குதலால் q_1 அளவு வெப்பம் வெளியில் தள்ளப்படுகிறது.

அமைப்பின்மேல் செய்யப்பட்ட வேலை $W_3 = RT_1\, ln \dfrac{V_4}{V_3} = -q_1$

(4) வெப்பமாறுச் சுருங்கல் :— P_4, V_4, T_1 நிலையில் இருந்த வாயு தொடக்க நிலையான P_2, V_2, T_2க்குக் கொண்டுவரச் சுருக்கப்படுகிறது. வெப்பமாறு நிலையில் இச் சுருக்கல் செய்யப்படுவதில் உள்ளாற்றல் கூடி வெப்பநிலை கூடும்.

$$W_4 = \triangle E = Cv\ (T_2 - T_1)$$

இந்தச் சுற்றின் மொத்த வெளிவேலை

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

$$= RT_2\, ln\frac{V_1}{V_2} - Cv\ (T_2 - T_1) + RT_1\, ln\frac{V_4}{V_3} + Cv\ (T_2 - T_1)$$

$$W = RT_2\, ln\frac{V_1}{V_2} + RT_1\, ln\frac{V_4}{V_3} = q_2 - q_1$$

$$\text{திறன்} = \frac{W}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{RT_2 ln\dfrac{V_1}{V_2} + RT_1\, ln\dfrac{V_4}{V_3}}{RT_2 ln\dfrac{V_1}{V_2}}$$

வெப்பநிலை மாறுச் சமன்பாட்டின்படி

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{r-1} = \left(\frac{V_2}{V_4}\right)_{r-1}$$

$$\frac{V_1}{V_3} = \frac{V_2}{V_4} \text{ அல்லது } \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$ln\frac{V_1}{V_2} = ln\frac{V_3}{V_4}$$

$$ln \frac{V_4}{V_3} = - ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$திறன் = \frac{W}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2\, ln \frac{V_1}{V_2} - T_1\, ln \frac{V_1}{V_2}}{T_2\, ln \frac{V_1}{V_2}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

எல்லாப் படிகளும் மீள்தன்மையதாக இருப்பதால் இத்திறன் மேல் மட்டத்திறனாகக் (Maximum Efficiency) கொள்ளப்படுகிறது.

என்ட்ரோப்பி (Entropy) :— என்ட்ரோப்பி என்ருல் மாற்றம் (Change) என்று பொருளாகும்.

கார்னுட் சுற்றின்படி $\frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$

அல்லது $1 - \frac{q_1}{q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$

$\therefore \frac{q_1}{q_2} = \frac{T_1}{T_2}$ இதை $\frac{q_1}{T_1} = \frac{q_2}{T_2}$ என எழுதலாம்.

கார்னுட் சுற்றில் q_2 உள்ளிழுத்த வெப்பத்தையும் q_1 உமிழ்ந்த வெப்பத்தையும் காட்டுகிறது. என்ட்ரோப்பி மாற்றத்தை $\triangle S$ என்னுங் குறியீட்டால் குறிப்பது வழக்கம்.

$$\triangle S = \frac{\text{மீள்தன்மையில் வெப்பமாற்றம்}}{\text{தனிவெப்ப நிலை}}$$

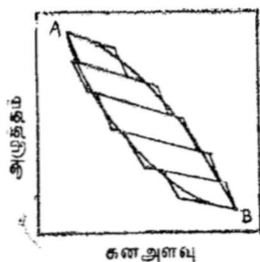
$$-\frac{q_1}{T_1} = \triangle S_1 \quad \frac{q_2}{T_2} = \triangle S_2$$

மீள்தன்மையான சுற்று நடவடிக்கைகளில் மொத்த என்ட்ரோப்பி மாற்றம் $\triangle S$ எப்பொழுதும் பூஜ்யமாகும். அமைப்பானது வெப்பத்தை உட்கொண்டால் என்ட்ரோப்பி மாற்றம் + ஆகும். வெளிவிட்டால் – ஆகும். கார்னுட் சுற்றில் (2), (4) படிநிலைகளில் வெப்ப எடுப்பு விடுப்பு இல்லை. ஆகையால் அந்த இரு படிநிலைகளிலும் என்ட்ரோப்பி மாற்றம் பூஜ்யம். வெப்பநிலை மாருத (1), (3) படிநிலைகளின் என்ட்ரோப்பி மாற்றம் முறையே $\triangle S_2$, $\triangle S_1$ ஆகும்.

கார்னுட் சுற்றின் மொத்த $\triangle S = \triangle S_2 + \triangle S_1$

$$= \frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} = 0 \text{ ஆகும்.}$$

கிளாசியஸ் சமமின்மை (Inequality of Clausius):— எந்தச் சுற்றுச்செயல் முறையையும் படத்திற் காட்டியபடிப்பல சிறிய **கார்னுட் சுற்று** களாகப் பிரிக்கலாம். இவை யெல்லாச் சுற்றிற்கும் மொத்த என்ட்ரோப்பி மாற்றம் பூஜ்யமாகும். தொகைப் படுத்தி (Integrate) எழுதினுல்



கார்னோ சுற்றுகளும் அழுத்த கன அளவு மாற்றமும்

படம் 4.7

$$(\text{மீள் தன்மையது}) \oint \frac{dq}{T} = 0$$

சுற்றில் ஏதாவதொரு இடத்தில் மீளாத்தன்மை (irreversibility) ஏற்படில் மொத்த என்ட்ரோப்பி மாற்றம் பூஜ்யத்திற்குச் சிறியதாகிவிடும்.

$$\text{மீளாத்தன்மையது} \oint \frac{dq}{T} < 0 \quad \text{அதாவது} \quad \frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} < 0$$

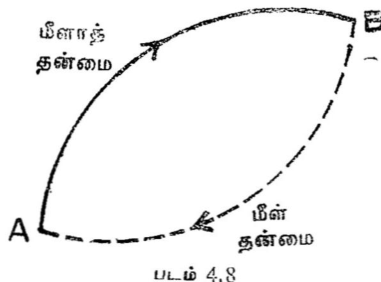
இதைக் **'கிளாசியாஸ் சமமின்மை'** என அழைப்பர்.

தானியங்கு செயல் முறையும் தனித்த அமைப்பும் (Spontaneous process in isolated systems) கிளாசியசின் சித்தாந்தம்:— அண்டத்தின் (Universe) மொத்த ஆற்றல் ஒரு மாறிலி. அண்டத்தின் என்ட்ரோப்பி எப்பொழுதும் மேல்மட்டத்தை அடைய முயல்கிறது. சமநிலையின் (Equilibrium) ஒரு நிபந்தனை என்ட்ரோப்பி மாற்றம் பூஜ்யம் ($dS = 0$) ஆகும். தானியங்கு செயல் முறைக்கு என்ட்ரோப்பி மாற்றம் $+$ (நேர்குறி) ($dS > 0$) ஆகும். A என்னும் நிலையிலிருந்து B என்னும் நிலைக்குச் செல்ல எந்தப் பாதையின் வழியாகச் சென்றாலும்

$$\triangle S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dq}{T} (\text{மீள்தன்மையது})$$

தனித்த அமைப்பானது வெப்பமாறாத நிலையில் இருக்குமாதலால் $dq = 0$. ஆகையால் $dS = \frac{dq}{T} = 0$ என்ட்ரோப்பி மாற்றம் பூஜ்யம்; ஆனால் தனித்த அமைப்பு மீளாத்தன்மை (irreversible) யில் இயங்குமேயானால் என்ட்ரோப்பி கூடும்.

கீழே காட்டப்பட்ட படத்தில் புள்ளிக்கோட்டில் செயல் முறையானது மீள்தன்மையதாகவும் பட்டைக்கோட்டில் தனித்தும் மீளாத்தன்மையதாகவும் கொள்வோம். Aயிலிருந்து மறுபடியும்



படம் 4.8

A-க்கு வந்தால் அது ஒரு சுற்றுச் செயலாகும். மொத்த என்ட்ரோப்பி மாற்றம் கிளாசியசின் சமமின்மைப்படி

$$\int_A^B \frac{dq}{T} (\text{மீளா}) + \int_B^A \frac{dq}{T} (\text{மீள்}) < 0$$

இரண்டாவது தொகுப்பு (integration) பூஜ்யமாகும். ஏனெனில் B-யிலிருந்து A-க்குப் போகும்போது அமைப்பானது வெப்பமாறு நிலையில் மீள்தன்மையிற் செயல்புரிகிறது: தனித்திருக்கிறது. முதலாவது தொகுப்பில் $S_B - S_A < 0$ அல்லது $S_A > S_B$. B-க்கு A-யிலிருந்து மீளாமுறையிற் சென்றால் தனித்த அமைப்பில் என்ட்ரோப்பி கூடுகிறது என்பது உறுதிப்படுத்தப்பட்டது.

கணக்கு: ஒரு மோல் நீர் 97°C-ல் ஒரு வெப்பநிலைக் காப்பானில் வைக்கப்பட்டுள்ளது. வெப்பநிலைக் காப்பானின் நிலையான வெப்ப நிலை 27°C. இதலேற்படும் தானியங்கி செயல் முறையில் என்ட்ரோப்பி மாற்றம் என்ன?

தானியங்கு செயல்முறை வெப்ப இயக்கவியலின்படி மீளாத்தன்மையது.

நீரின் மோலார் சுயவெப்பம் 18 காலரி டிக்ரி $^{-1}$

ஒருமோல் நீரின் என்ட்ரோப்பி இழப்பு $= C_p \ln \frac{T_1}{T_2}$

$$= 18 \times 2.303 \times \log \frac{300}{370}$$

$= -\ 3{\cdot}36$ என்ட்ரோப்பி அலகு

வெப்பநிலைக் காப்பானில் என்ட்ரோப்பி அதிகரிப்பு

$$= \frac{q}{T} = \frac{18(T_2 - T_1)}{300}$$

$$= \frac{18 \times 70}{300} = 4{\cdot}2 \text{ எ.அ}$$

அமைப்பின் நிகர என்ட்ரோப்பி மாற்றம்

$= 4{\cdot}2 - 3{\cdot}36 = +0.84$ எ.அ.

இலட்சியவாயுவில் என்ட்ரோப்பி மாற்றம் :

தானியங்கு செயல்முறைகள் யாவும், வெப்ப இயக்க இயலின் படி மீளாத்தன்மையுடையவை. தானியங்கு தன்மையை விளக்கப் பயன்படும் முக்கிய கோட்பாடு என்ட்ரோப்பியாகுமென்பது மேலே விளக்கப்பட்டது. என்ட்ரோப்பியானது ஒரு அமைப்பு அல்லது பொருளின் நிலையைப்பொருத்ததேயொழிய அதன் முந்தைய சரித்திரத்தைப் பொருத்ததல்ல. தனித்து ஓர் அமைப்பின் என்ட்ரோப்பிக்கு வரைவிலக்கணம் கூறமுடியாது. அமைப்பின் என்ட்ரோப்பி அதிகரிப்பையே விளக்கமுடியும்.

$$\text{என்ட்ரோப்பி அதிகரிப்பு } (ds) = \frac{dq \text{ (மீள்தன்மை)}}{T}$$

dq (மீள்தன்மை) என்பது அமைப்பு மீள்தன்மையுடன் மாற்றமடையும்போது ஏற்படும் மிக நுண்ணியளவு வெப்பமேற்பைக் காட்டுகிறது.

T என்பது தனிவெப்பநிலையாகும்.

இச்சமன்பாட்டில் dq (மீள்தன்மை) வரையறுக்கப்பட்ட வகையளவல்ல. ஆனால் ds ஒரு வரையறுக்கப்பட்ட வகையளவாகும் (exact differential). என்ட்ரோப்பி அதிகரிப்பு நுண்ணியளவாகவல்லாமல் குறிப்பிட்ட அளவாக விருக்கும்போது ΔS என்று எழுதப்படுகிறது.

$$\Delta S = S_2 - S_1 \int_{T_1}^{T_2} dq \frac{\text{(மீள்தன்மை)}}{T}$$

S_1 — செயல்முறையின் துவக்கநிலையில் என்ட்ரோப்பி

S_2 — இறுதிநிலையில் என்ட்ரோப்பி

செயல்முறை மீள்தன்மையுடன் செயற்பட்டால்தான் வெப்பத்தை அளந்து அதிலிருந்து $\triangle S$யைக் கணக்கிடலாம். செயல்முறை மீளாத்தன்மையுடன் செயற்பட்டால் வெப்பம் மாறிக்கொண்டே இருந்து அளக்க இயலாததாகிவிடும். என்ட்ரோப்பி மாற்றத்தையும் கணக்கிடமுடியாது. வெப்பஆற்றலை கலோரியில் அளப்பதால் என்ட்ரோப்பியானது டிகிரிக்கு எவ்வளவு கலோரி என்றளவில் கிடைக்கிறது. இதை என்ட்ரோப்பி அலகென்பர். மொத்த என்ட்ரோப்பி பொருளின் அளவுக்குத்தகுந்தவாறு மாறுமாதலால், ஒரு மோலுக்குண்டான என்ட்ரோப்பி மாற்றத்தை அளப்பது வழக்கம். மீள்தன்மையுடைய வெப்பமாருத (adiabatic) செயல்முறையில் dq (மீள்தன்மை) பூஜ்யமாதலால் ds-ம் பூஜ்யமே.

$$dq\ (\text{மீள்தன்மை}) = dw + dE = Pdv + CvdT$$

$$= RT\frac{dv}{v} + C_v dT$$

ஒரு மோல் இலட்சிய வாயுவுக்கு Cvயை வெப்பநிலைக்கேற்ப மாருது என்று கொண்டால்

$$\triangle S = S_2 - S_1 = R\int_{V_1}^{V_2}\frac{dv}{V} + Cv\int_{V_1}^{T_2}\frac{dT}{T}$$

$$V_1$$

$$= R\ln\frac{V_2}{V_1} + Cv\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$P_1V_1 = RT_1$

$P_2V_2 = RT_2$

$\frac{V^2}{V_1}$ க்காகப் பதிலீடு செய்தால்

$$\therefore \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2P_1}{T_1P_2} \qquad \triangle S = R\ln\frac{T_2P_1}{T_1P_2} + Cv\ln\frac{T_2}{T_1}$$

சம வெப்பநிலையின்போது

$$\triangle S_T = R\ln\frac{V_2}{V_1} = R\ln\frac{P_1}{P_2}$$

அழுத்தம் மாருத நிலையில்

$$\triangle S_P = C_P\ln\frac{T_2}{T_1}$$

கன அளவு மாறாத நிலையில்

$$\triangle Sv = Cv \ln \frac{T_2}{T_1}$$

கணக்கு :—நீரை 27°C லிருந்து 87°C வரை அழுத்த மாறா நிலையில் சூடுபடுத்தினால் அதன் என்ட்ரோப்பி ஏற்றம் என்ன?

நீரின் மோலார் வெப்ப எண் = 18

$$\triangle S_P = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} = 18 \times 2{\cdot}303 \log \frac{360}{300}$$

$$= 3{\cdot}28 \text{ எ.அ.}$$

C_p வெப்பநிலையுடன் மாறாத போதும், வெப்ப நிலையுடன் மாறுவது வரையறுக்கப்பட்டிருக்கும் போதும், $\triangle S_p$ யை மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள சமநிலையின் உதவியால் கணக்கிட்டு விடலாம்.

குறை வெப்ப நிலையில் அழுத்தமாறா மோலார் வெப்ப எண்ணையும் (C_p) வெப்ப நிலையையும் சம்பந்தப்படுத்தும் திட்ட வட்டமான குணகம் இல்லையாதலால் பல வெப்ப நிலைகளில் $\frac{C_p}{T}$ யையும் T யையுமாவது C_p யையும் log T யையுமாவது வைத்து வரைபடம் வரைய வேண்டும் (படம் 4-10). வரைந்த கோட்டின் எல்லைக்குள் குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலைகளுக்கிடையேயுள்ள பரப்பு அவ்வெப்பநிலைக்கிடையிலேற்படும் என்ட்ரோப்பி மாற்றத்தைக் கொடுக்கிறது.

நிலைமை மாறும்போது என்ட்ரோப்பி மாற்றம்

பொருள் திண்ம நிலையிலிருந்து நீர்ம நிலைக்கும், நீர்மநிலையிலிருந்து ஆவி நிலைக்கும் மாறும்போது வெப்பம் உட்கொள்ளப் படுகிறது. ஆகையால் என்ட்ரோப்பி மாற்றம் ஏற்படுகிறது. உருகுதலையும் ஆவியாதலையும் மீள்தன்மையுடன் செய்யும்போது அழுத்தமாறா நிலையில் ஏற்கப்படும் வெப்பம் முறையே உருகுதல் வெப்பமும், ஆவியாதல் வெப்பமுமாகும். வா.ம. அவில் மோலார் உருகுதல் வெப்பத்தைத் தனி உருகு வெப்ப நிலையால் வகுத்தால் உருகும் பொழுதேற்படும் என்ட்ரோபபி மாற்றம் கிடைக்கும். அதுபோலவே வா. ம. அ. வில் மோலார் ஆவியாதல் வெப்பத்தைத் தனிக் கொதிநிலையில் வகுத்தால் ஆவியாகும் போதேற்படும் என்ட்ரோப்பி மாற்றம் கிடைக்கும்.

$\triangle S$ உருகுதல் $= \frac{L_f}{T_f}$ $\quad L_f$ —மோலார் உருகுதல் வெப்பம்

T_f — தனி உருகு வெப்பநிலை

$\triangle S$ ஆவியாதல் $= \frac{Lv}{Tv}$ Lv — ஆவியாதல் வெப்பம்

Tv — தனிக் கொதி நிலை

இவ்வெப்பங்கள் யாவும் நேர் குறியையுடையவையாதலால் நீர்மத்தின் என்ட்ரோப்பி உருகும்போது அத்துடன் சமநிலை யிலிருக்கும் திண்மதத்தின் என்ட்ரோப்பியைக்காட்டிலும் அதிக மாகும். ஆவியின் என்ட்ரோப்பி ஆவியாக மாறும் போது அத்துடன் சமநிலையிலிருக்கும் நீர்மத்தின் என்ட்ரோப்பியை விட அதிகமாகும். ஒரு படிகநிலை மற்றொரு படிகநிலைக்கு மாறும்போது வெப்பமாற்றம் ஏற்படுவதால் என்ட்ரோப்பி மாற்றமும் ஏற்படு கிறது. இதற்கு இடைநிலை மாற்ற என்ட்ரோப்பி (Entropy of transition) எனப்பெயர்.

கணக்கு :— ஒரு மோல் பனிக்கட்டியை 100°C-க்கு வா. ம. அவில் அழுத்தம் மாறாது சூடுபடுத்தி ஆவியாக மாற்றினால் என்ட்ரோப்பி அதிகரிப்பு என்ன ?

பனிக்கட்டியின் மோலார் உருகுநிலை வெப்பம் 1435 கலோரி

நீராவியின் மோலார் உருகுநிலை வெப்பம் 9720 கலோரி

நீரின் மோலார் வெப்ப எண் —— 18

என்ட்ரோப்பி அதிகரிப்பு $= \frac{1435}{273} + 18 \times 2{\cdot}303 \log\frac{373}{273} + \frac{9720}{373}$

பனிக்கட்டி 0°C-ல் உருகும் போது	நீரை 0°லிருந்து 100°C-கு சூடுபடுத்தும் போது	100°C-ல் ஆவி யாகும் போது
= 5·25	+ 5.6	+ 26.06

$= 36{\cdot}91$ கலோரி டிக்ரி $^{-1}$மோல்$^{-1}$

என்ட்ரோப்பி என்பது என்ன ? மேலே கூறியவற்றிலிருந்து எல்லா தானியங்கு முறைகளிலும் என்ட்ரோப்பி அதிகரிப்பது தெரிய வந்தது. தானியங்கு செயல் முறையில் அமைப்பின் ஒழுங்கு நிலை ஒழுங்கற்றநிலையாக மாறுகிறது. காற்று தானாக வெற்றிடத்தினுள் பரவும் போதும், அடர்வுள்ள கரைசல நீரினுள் விரவும் போதும் மீள்தன்மையற்ற செயலைக் காண்கிறோம். அப்பொழுது ஒழுங்கற்ற நிலை அதிகரிக்கிறது. அதாவது நிகர என்ட்ரோப்பி அதிகரிக்கிறது. ஆகையால் என்ட்ரோப்பி என்பது ஒழுங்கற்ற தன்மையைக் காட்டுவதாகுமென எடுத்துக்

கொள்ளலாம். உருகும்போதும், ஆவியாகும்போதும், மூலக் கூறுகள் ஒழுங்குள்ள நிலையிலிருந்து ஒழுங்கற்ற குழப்ப நிலைக்கு மாறுகின்றன. அதாவது என்ட்ரோப்பி அதிகரிக்கிறது தனிசூன்ய வெப்பநிலையில் ஒழுங்குநிலை உச்சக்கட்டத்தை அடைகிறது. அதிலும் படிகங்களிலுள்ள உறுப்புக்கள் யாவும் அவ்வெப்பநிலையில் ஒழுங்கான நிலையிலிருக்கின்றன. ஆகையால் அநேக படிக திடப்பொருள்களின் என்ட்ரோப்பி தனி பூஜ்ய வெப்பநிலையில் பூஜ்யமாகும்.

தானியங்கு செயல்முறைகளில் ஒழுங்கற்ற தன்மை அதிகரிப்பதால் ஒழுங்குள்ள நிலையைவிட ஒழுங்கற்ற நிலைக்கே சாத்தியக் கூறுகள் அதிகமென்று தென்படுகிறது. சாத்தியக்கூறுகளையும் (Probability) என்ட்ரோப்பியையும் சம்பந்தப்படுத்தி எல். போல்ட்ஸ்மன் (1896) என்பவர் கீழுள்ள சமன்பாட்டால் என்ட்ரோப்பியை வரையறுத்தார்.

$$S = k \ln w + \text{மாறிலி}$$

S — என்ட்ரோப்பி

K — போல்ட்ஸ்மன் மாறிலி

W — வெப்ப இயக்க வியல் சாத்தியக் கூறு (Probability)

1912-ல் எம். பிளாங்க் என்ற விஞ்ஞானி 'மாறிலி'யை பூஜ்யமாகக் கருதும்படி கூறினார்.

ஆகையால் $S = k \ln w$

மிகவும் ஒழுங்குள்ள நிலையில் (உ-ம். படிக திண்மங்களில் சூன்ய தனி வெப்ப நிலையில்) W-ன் மதிப்பு ஒன்றாகையால் S-ன் மதிப்பு பூஜ்யமாகிறது.

கலவை என்ட்ரோப்பி (Entropy of mixing):— இரண்டு வாயுக்களை p-என்னும் அழுத்தத்தில் வெப்பநிலை மாறாமல் கலப்பதாக வைத்துக்கொள்வோம். இரண்டு வாயுக்களும் விரவுதல் வாயிலாகக் கலந்து விடுகின்றன. இது ஒரு தானியங்கு தன்மையாகும். ஆகவே என்ட்ரோப்பி கூடும். என்ட்ரோப்பி மாற்றம் ΔS நேர்மறையாக (+) இருக்கும். கலவை என்ட்ரோப்பியின் சமன்பாடு

$$\Delta S = -R \sum X_i \ln X_i$$

$\ln X_i$ எப்போதும் எதிர் குறியாகும்: X_i—மோலார் பின்னம்.

கணக்கு: 79% நைட்ரஜனையும் 20% ஆக்சிஜனையும் 1% ஆர்கானையும் மொத்த அழுத்தம் 1 வா.ம.அ. வில் கலந்தால் என்ட்ரோப்பி அதிகரிப்பு எவ்வளவு?

$$\triangle S = -R\,[\,0.79\ ln\ 0.79 + 0.2\ ln\ 0.2 + 0.01\ ln\ 0.01\,]$$
$$= -4.6\,[\,0.79 \log 0.79 + 0.2\ \log 0.2 + 0.01\ \log 0.01\,]$$
$= 1.1$ கலோரி / டிக்ரி / மோல்

வெப்ப இயக்க இயலின் வெப்பநிலை அளவு கோல் (Thermodynamic Temperature Scale) :—நடைமுறையில் எல்லா வெப்ப மானியிலும் விரிவடையும் பொருள் (மெர்குரி அல்லது ஒரு வாயு) ஒன்று வைக்கப்பட்டு இருக்கிறது. அதன் பெருக்கத்தின் (Expansion) அளவிலிருந்து வெப்பநிலையை அறிகிறோம். பொருளின் பெருக்க எண் (Coefficient of expansion) எல்லா வெப்பநிலையிலும் ஒன்றுபோல இருப்பதில்லை. இச்சிக்கலை நீக்க லார்டு கெல்வின் வெப்ப இயக்க இயலின் வெப்பநிலை அளவு கோலை வெளியிட்டார்.

அதன்படி வெப்பமாறுநிலை (Constant) உள்ள இரண்டு தொட்டியை எடுத்துக்கொண்டு ஒன்றை மூலமாகவும் (Source) மற்றொன்றை வெப்ப வாங்கி (Sink) யாகவும் கொள்வோம். இரண்டுக்கும் நடுவே ஒரு மீள்தன்மைப் பொறி இயங்குகிறது. Q_2 என்பது மூலத்திலிருந்து எடுத்துக்கொண்ட வெப்ப ஆற்றலானால் அதன் வெப்பநிலை θ_2 வை Q_2 க்கு விகிதமாக (Proportional)க் கொள்ள வேண்டும். அதுபோல் வெப்பவாங்கியின் வெப்பநிலை θ_1. இது வாங்கி வெப்பமான Q_1-ன் விகிதமாகும் $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1}$

தலைகீழாக எழுதி ஒன்றிலிருந்து இரண்டையும் கழித்தால்

$$1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{\theta_1}{\theta_2}$$

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta_2}$$

அளவு கோலின் பூஜ்யம் $\theta_1 = 0$ என்றால்

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1$$

அதாவது கெல்வின் அளவு கோலில் வெப்பவாங்கியின் வெப்பநிலை பூஜ்யமாக விருப்பின் மீள்தன்மையுள்ள பொறியின் திறன் ஒன்றாகும். அதாவது எல்லா வெப்ப ஆற்றலையும் வேலையாக மாற்றிடலாம். இலட்சியவாயு வெபபநிலை அளவுகோலின் படியும் (Gas scale of temperature) இதே முடிவுக்கு வந்திருக்

கிறது. ஆகவே வெப்ப இயக்க இயலின் வெப்பநிலை அளவு கோல் வாயு வெப்பநிலை அளவுகோலின் கற்பிதமுடிவை வலியுறுத்துகிறது.

உள்ளடக்க வேலையும் (Work content-A) கட்டில்லா ஆற்றலும் (Free energy-F) :— உள்ளடக்க வேலையும் கட்டில்லா ஆற்றலும் வேதிக்கவர்ச்சிக்கு (chemical affinity)ச் சம்பந்தப்பட்டவை. கட்டில்லா ஆற்றலைக் காட்ட F-க்குப் பதிலாக G-ஐயும் பயன்படுத்தலாம். $\triangle F = F$ விளைபொருள் — F வினைபடுபொருள்; $\triangle F = O$ என்னும் பொழுது அமைப்பு சமநிலையுடையது எனக் கொள்ள வேண்டும். $\triangle F$ நேர்குறி (+) யாக இருக்கும்போது வெளியிலிருந்து ஆற்றலைச் செலுத்தினல் மட்டுமே வினைபுரியும். $\triangle F$ எதிர்க்குறி (—) யாக இருந்தால் தன்னிச்சையாக வினைபுரியவல்லது எனக்கொள்க. சமநிலையிலிருந்து வினையின் தூரம் கூடக் கூட $\triangle F$-ன் அளவும் கூடும். $\triangle F$-வினையை ஓட்டும் விசையாகும். $\triangle F$-ன் அளவு அழுத்தம், வெப்பநிலை, வினைபடு விளைபொருள்களின் அடர்வு, சேர்மங்களின் வேதியமைப்பு முதலியவைகளைச் சார்ந்தது.

பொதுவாக என்ட்ரோப்பி மாற்றம் கண்டுபிடிக்க என்தால்பி மாற்றமும் இயல்பாற்றல் மாற்றமும் தெரிந்திருக்க வேண்டும். $\triangle F = \triangle H - T\triangle S$ என்னுஞ் சமன்பாட்டிற் பதிலீடு செய்து $\triangle S$-கணக்கிடப்படுகிறது. அல்லது வினைபடு விளைபொருள்களின் என்ட்ரோப்பியிலிருந்து $\triangle S$-ஐக் கண்டுபிடிக்கலாம். ஒவ்வொரு பொருளின் என்ட்ரோப்பியும் வெப்பஇயக்க இயலின் மூன்ருவது விதியைப் பயன்படுத்தி அறிய வேண்டும். கொடுத்துள்ள விளக்கப்படி $\triangle F$ தான் வினையின் ஓட்டுவிசை. ஒரு வேதிவினையை அறிய $\triangle S$ஐ நிர்ணயிப்பதை விட இதை நிர்ணயிப்பதே சிறந்தது என்பது கண்கூடு

அழுத்தம் மாருது வெப்பநிலை மாருதபோது $\triangle F = \triangle H - T\triangle S$. $\triangle H$ என்பது அழுத்தமாரு நிலையின் வினையின் வெப்ப மாற்றம். $T\triangle S$ என்பது மீள்முறையில் செயல்புரியும்போது வெப்ப மாற்றம். இது கிடைக்கப்பெருத (unavailable) ஆற்றல்.

$\triangle H - T\triangle S$ என்பது வேலைக்குக் கிடைக்கக் கூடிய வெப்ப ஆற்றல்.

கனஅளவு மாருது வெப்பநிலை மாருதபொழுது உள்ளடக்க வேலையின் மாற்றம் ($\triangle A$) பயன்படுத்தப்படுகிறது. $\triangle A = \triangle E - T\triangle S$ என்னுஞ் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்துவது வழக்கம். கன அளவு மாருதநிலை எப்பொழுதோதான் பயன்படுத்தப்படுவதால் $\triangle F$ மிக்க பயனுள்ளதாகவிருக்கிறது. $\triangle F = \triangle A + P\triangle V$.

வெப்ப இயக்கவியலின்படி மீள்தன்மையுள்ள செயல்முறைக்கு என்ட்ரோப்பி அதிகரிப்பு $\triangle S = \frac{q \text{ (மீள்தன்மை)}}{T}$

உள்ளடக்க வேலையைச் சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்

$\triangle A = \triangle E - q$ (மீள்தன்மை)

வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியின் படி

q (மீள்தன்மை) $= \triangle E + W$ (மீள்தன்மை)

$\therefore \triangle A = -W$ (மீள்தன்மை)

இதன்படி வெப்பநிலை மாறாத மீள்செயல் முறையில் $\triangle A$-ன் குறைவு அமைப்பிலிருந்து பெறக்கூடிய மேல்மட்ட வேலையின் அளவைக் காட்டுகிறது.

இதை $\triangle F = \triangle A + P\triangle V$ என்ற சமநிலையில் பதிலீடு செய்தால்

$-\triangle F = W - P\triangle V$

வாயுவைக்கொண்ட ஓர் அமைப்பில் கனஅளவு மாற்றத்தால் விரிவடைவதை $P\triangle V$ என்றகுறியீடு காட்டுகிறது. வெப்பநிலையும், அழுத்தமும் மாறாதபோது கனஅளவு மாற்றத்தால் ஏற்படும் வேலையை நீக்கி எஞ்சியுள்ள மீள்தன்மை வேலையைக் காட்டுவது கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றமான $(-\triangle F)$ ஆகும். இது வாயு விரிவடைதல் வேலையை தன்னிடத்தே கொண்டதல்ல வாதலால் இதைக் கணக்கிட மின் சக்தியாலேற்படும் செயல் முறைகளைப் பயன்படுத்துவது நல்லது.

கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றமும் வெப்பநிலையும் அழுத்தமும்

$F = E + PV - TS$

$dF = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \qquad -(1)$

வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதியின்படி dW (மீள்தன்மை)யை PdV என்ற கன அளவு மாற்ற வேலையெனக் கொண்டால்

dq (மீள்தன்மை) $= dE + PdV$

$dS = \frac{dq \text{ (மீள்தன்மை)}}{T} \quad TdS = dE + PdV \qquad (2)$

(2)யை (1)வது சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்

$$\underline{dF = Vdp - SdT}$$

அழுத்தம் மாறாத போது $dp = 0$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = -S$$

வெப்பநிலை மாறாத போது $dT=0$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = V \text{ அல்லது } \triangle F = \int_{P_1}^{P_2} Vdp$$

ஒரு மோல் இலட்சிய வாயுவுக்கு $V=\frac{RT}{P}$

இதை மேலுள்ள சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்

$$\frac{dF}{dP}=\frac{RT}{P}$$

$$\text{அல்லது } \triangle F = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{PT}\, dP \quad = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

n மோல் இலட்சிய வாயுவுக்கு கட்டில்லா ஆற்றல்மாற்றம்

$$\triangle F = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

தானியங்கு மாற்றங்களுக்கும் (Spontaneous Changes) சமநிலைக்கும் (equilibrium) தேவையான நிபந்தனைகள்

செயல்முறை மீளாத்தன்மையதாக விருக்கும்போதும் அமைப்பின் என்ட்ரோப்பி மாற்றத்தையும் சுற்றுப்புற என்ட்ரோப்பி மாற்றத்தையும் கணக்கிலெடுத்துக் கொண்டால் என்ட்ரோப்பி அதிகரிக்கவே நேரிடுகிறது. இதுவே தானியங்கு மாற்றங்கள் நிகழ்வதற்கான நிபந்தனை.

$$\triangle S - \frac{q \text{ மீளாத்தன்மை}}{T} > 0$$

அல்லது

$$T\triangle S > q \text{ மீளாத்தன்மை}$$

மீள்தன்மையுள்ள செயல்முறைக்கு $T\triangle S = q$ (மீள்தன்மை)

ஆகையால் Tds ஆனது மீளாத்தன்மையுள்ள செயல் முறையில் dqவை விட அதிகமாகவும், மீள் தன்மை செயல் முறையில் dq க்குச் சமமாகவுமிருக்கும். இவ்விரண்டையும் சேர்த்து எழுதும் போது

$$TdS \geq \delta q$$

வெப்ப இயக்கவியலின் முதல் விதிப்படி

$\delta q = dE + PdV$

$\therefore Tds \geq dE + PdV$ இதை

$dF = dE + PdV + Vdp - Tds - SdT$ என்ற சமநிலையில் பதிலீடு செய்தால்

$$dF \leq Vdp - SdT$$

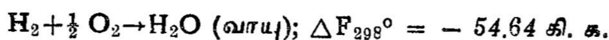
வெப்ப நிலையும் அழுத்தமும் மாறுதபோது

$$(\Delta F)_{T,P} \leq 0$$

ஆகையால் தானியங்கு மாற்றங்களுக்கு, வெப்ப நிலையும் அழுத்தமும் மாறுத போது ΔF ஆனது பூஜ்யத்திற்குக் குறைவாக விருக்க வேண்டும். அதாவது ΔF எதிர் குறியைப் பெற வேண்டும். சமநிலையின் போது கட்டில்லா ஆற்றல் மிகக் குறைந்த மட்டத்தி லிருப்பதால், வெப்ப அழுத்தமாறு நிலையில் மேலும் குறைய முடியாமல் ΔF பூஜ்யமாகும்.

பெர்த்திலட் (Berthelot) என்பவரும் தாம்சன் (Thomson) என்பவரும் வினை வெளிவிடும் வெப்ப ஆற்றலே வினையை ஓட்டும் விசை என்று கூறிக்கொண்டிருந்தனர். இது தவறு என்று மெய்ப்பிக்கப்பட்டது. ஏனெனில் அவர்கள் $T\Delta S$ என்னும் பகுதியை விட்டு விட்டார்கள்.

ΔF எதிர்குறி (—)யாக இருப்பினும் வினை கொடுத்த திசையில் நடைபெறக் கூடும் என்று இருந்தாலும் சில வேளை சூழ்நிலையின் பயனுக வினை நடைபெறுவதில்லை. காட்டாக


$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ (வாயு); $\Delta F_{298^\circ} = -54.64$ கி. க.

ΔF எதிர்குறியுடையது; அளவும் மிகுந்தது. பல்லாண்டுகள் ஆயினும் ஹைட்ரஜனும் ஆக்சிஜனும் கலவையாக வைத்திருப் பினும் வினைபுரிவதில்லை. ஆனால் துளி பிளாடினம் வினை வேகமாற்றியைச் சேர்த்தால் உடனே வெடியோசையுடன் வினை தொடங்குகிறது.

மாற்றமடைந்து கொண்டிருக்கும் அமைப்பு மேல் மட்ட வேலை (Maximum work) தரவேண்டுமானுல் மீள்முறையில் மாற்ற மடைய வேண்டும். மீள்முறையில் மாற்றமேற்படாவிடின் சில ஆற்றல் வெப்பமாகி விரயமாகிவிடும். கிடைக்கக்கூடிய வேலை மேல் மட்டத்திற்கும் குறைந்து காணப்படும்.

கிப்ஸ்-ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு (Gibbs Helmholtz equation):—கார்னுட் சுற்றிலிருந்து இதை வருவிக்கலாம்.

$$\frac{W}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \text{ கார்னுட் சுற்றின் திறன்}$$

$$W = q_2 \frac{(T_2 - T_1)}{T_2}$$

மிக நுண்ணிய வெப்பநிலை மாற்றத்திற்கு

$$dW = q \frac{dT}{T} \text{ அல்லது } q = T \frac{dW}{dT} \qquad -(1)$$

வெப்ப இயக்க இயலின் முதல் விதிப்படி

$$q = \triangle E + W \ (\text{அல்லது } q = \triangle E - \triangle A) \qquad - \quad (2)$$

A உள்ளடக்க வேலை

(1) ஐ (2)-ல் பதிலீடு செய்து

$$T \frac{dW}{dT} = \triangle E + W$$

$$W = -\triangle A$$

$$-T \frac{d\triangle A}{dT} = \triangle E - \triangle A$$

$$\triangle A = \triangle E + T \left(\frac{\partial \triangle A}{\partial T}\right)_v$$

—**கிப்ஸ் ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு**

வெளிவேலையானது அமைப்பின்மேற் செய்யப்பட்டால் $\triangle A$ நேர் (+) குறியாகும். அமைப்பு வெளிவேலையைச் செய்தால் எதிர் குறி (−) யாகும்.

இயல்புஆற்றல் மாற்றத்தை அழுத்தமாறுநிலையிற் பயன் படுத்தினுல்

$$\triangle F = \triangle H + T \left(\frac{\partial \triangle F}{\partial T}\right)_P \quad \text{என்று வரும்}$$

கட்டில்லா ஆற்றலின் மாற்றம்   என்தால்பி மாற்றம்

கிளேபிரான் சமன்பாடு (Clapeyron equation) :—கொதிநிலை (Boiling point) அழுத்த மாற்றத்தால் மாறுவதையும் ஆவியழுத்தம் வெப்பநிலைக்குத் தகுந்தாற்போல் மாறுவதையும் கணிதமூலமாக நிர்ணயிக்க இந்தச் சமன்பாடு உதவுகிறது. T என்னுந் தனி வெப்பநிலையிலும் P என்னும் அழுத்தத்திலும் எடுத்துக்கொள்ளப்

பட்ட நீர்மம் (கன அளவு V_1) ஆவியாக மாறி V_2 கன அளவை அடைகிறது என்று வைத்துக்கொள்வோம். இப்பொழுது ΔH என்னும் வெப்பம் அமைப்பினுள் புகுந்து ஆவியாக வேண்டிய ஆற்றலைக் கொடுப்பதாகக் கொள்வோம். விரிதலால் வெளிவேலை

$$W = P(V_2 - V_1)$$

கணிதமுறையில் W-ஐ Tயுடன் வகைப்படுத்தினல்

$$\frac{dW}{dT} = \frac{dP}{dT}(V_2 - V_1) \qquad \ldots \quad (1)$$

கிப்ஸ் ஹெல்ம்ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின்படி

$$T\frac{dW}{dT} = \Delta E + W = \Delta H$$

(T = நிலைமாறு தனிவெப்பநிலை)

$$\frac{dW}{dT} = \frac{\Delta H}{T} \qquad \ldots \quad (2)$$

ΔH — நிலைமாற்று வெப்பம்

(1) ஐ (2)-ல் பதிலீடு செய்தால்

$$T\frac{dP}{dT} = (V_2 - V_1) = \Delta H$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)}$$

இந்தச் சமன்பாட்டை நீர்மத்திலிருந்து ஆவி மாற்றத்திலுமல்லாது மற்ற நிலைமாற்றங்களுக்கும் (Transition of state) பயன்படுத்தலாம்.

கணக்கு: நீர் ஆவியாவதற்கு 1 வா. ம. அ. வில் 100°C-ல் 538 கலோரி/கிராம்-ஐ எடுத்துக்கொள்கிறது. ஒரு கிராம் திரவ நீரின் பருமன் 1 க.செ.மீ. ஆவியின் பருமன் 1675 க.செ.மீ. என்ருல் 770 மி. மீ. அழுத்தத்தில் நீரின் கொதிநிலை யாது?

538 கலோரி $= 538 \times 4{\cdot}18 \times 10^7$ எர்க்

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)} = \frac{538 \times 4{\cdot}18 \times 10^7}{373\,(1675 - 1)}$$

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{\Delta P}{\Delta T}$$

$$\Delta T = \frac{373 \times 1674 \times 13{\cdot}6 \times 981}{538 \times 4{\cdot}18 \times 10^7} = 0{\cdot}37^\circ$$

நீரின் கொதிநிலை 100·37° (770 மி. மீ. அழுத்தத்தில்)

கிளாசியஸ் கிளேபிரான் சமன்பாடு (Clausius Clapeyron Equation): ஆவியழுத்தம் வெப்பநிலையுடன் மாறுவதை இச் சமன்பாட்டால் அறியலாம். மேலும் இதன் துணைகொண்டு கொதிநிலை ஏற்றம் (Elevation of B.P.), உறைநிலைத்தாழ்வு (Depression of F.P.) முதலியவைகளின் சமன்பாடுகள் வருவிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. **கிளேபிரான் சமன்பாட்டின்** நீட்சியே **கிளாசியஸ்-கிளேபிரான் சமன்பாடு** ஆகும்.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)}$$

V_2 — ஒரு மோல் எடையுள்ள ஆவியின் கன அளவு.

V_1 — ஒரு மோல் எடையுள்ள நீர்மத்தின் அல்லது திடத்தின் கன அளவு.

V_1 — சிறியது. அதைப் புறக்கணித்தால்,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV}$$

இலட்சிய வாயுவைப்போல் ஆவி நடந்துகொண்டால்

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{TRT} \qquad V_2 = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2}\, dT$$

$$\frac{d\, ln\, P}{dp} = \frac{1}{p} \text{ அல்லது } d\, ln\, p = \frac{dp}{p}$$

$$d\, ln\, p = \frac{\Delta H}{RT^2}\, dT$$

தொகைப்படுத்தினல் (integrate), $ln\, P = -\frac{\Delta H}{RT} + C$

$$\log_{10} P = \frac{-\Delta H}{2{\cdot}303\, RT} + C$$

C—என்பது தொகைப்படுத்தல் மாறிலி

P_2, P_1 என்னும் இரு ஆவியழுத்தத்தினுள் தொகைப்படுத்தினல்,

$$\log_{10}\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{2{\cdot}303\ R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{\Delta H}{4{\cdot}6}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)$$

கணக்கு : *நீராவியின் வெப்ப அழுத்தம் 100·5°C-ல் 1·02 வா.ம.அ. அதன் ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பம் 540 கலோரி/கிராம். 99·5°C-ல் அதன் அழுத்தம் யாது ?*

$$\log_{10}\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{4{\cdot}6}\ \frac{(T_2 - T_1)}{T_1\ T_2}$$

ΔH — மோலார் ஆவியாதல் வெப்பம்.

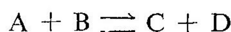
$$\log_{10}\frac{1{\cdot}02}{x} = \frac{540 \times 18}{4{\cdot}6}\left(\frac{373{\cdot}5 - 372{\cdot}5}{372{\cdot}5 \times 363{\cdot}5}\right)$$

$$\log_{10} 1{\cdot}02 - \log_{10} x = \frac{540 \times 18}{4{\cdot}6}\left(\frac{373{\cdot}5 - 372{\cdot}5}{372{\cdot}5 \times 373{\cdot}5}\right)$$

$x = 0{\cdot}98$ வா. ம. அ.

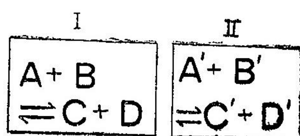
நிறைதாக்க விதியை வெப்ப இயக்க இயலால் வருவித்தல் (Thermodynamic Derivation of the law of Mass action)

இது **வான்ட்ஹாஃபால்** கொடுக்கப்பட்டது.



$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

இரண்டு பெரிய தொட்டிகளை எடுத்துக்கொள்வோம். ஒவ்வொன்றிலும் A, B என்னும் வினைபடுபொருள்கள் C, D என்னும் வினைபொருள்களைக் கொடுப்பதாக வைத்துக்கொள்வோம். A, B, C, D என்பவை இலட்சிய வாயுக்கள். தொட்டிகளில் பொருள்கள் மிகுந்த அளவில் இருப்பதால் அதிலிருந்து ஒரு மோல் எடுப்பதாலோ சேர்ப்பதாலோ சமநிலை (Equilibrium) மாறுபடாது; தொட்டியின் ஒவ்வொரு பக்கமும் ஒரு பொருளை (A, B, C அல்லது D) கசியவிடும் தன்மையதாகும் (Permeability). முதல் தொட்டியிலுள்ள பொருள்களின் பகுதியழுத்தம் P_A, P_B, P_C, P_D என்றும் இரண்டாவது தொட்டியில் அடர்வுகள் P'_A, P'_B, P'_C, P'_D என்றும் காட்டப்பட்டிருக்கிறது.



படம் 4·9

முதலில் ஒரு மோல் A-யையும் ஒரு மோல் B-யையும் வெப்ப நிலை மாறாத மீள் முறையில் I தொட்டியிலிருந்து II தொட்டிக்குக்

கசியவைப்போம். இதனால் ஏற்படும் கட்டில்லா ஆற்றலின் (Free energy) மாற்றம்

$$\Delta F_A + \Delta F_B = \int_{P_A}^{P'_A} vdp + \int_{P_B}^{P'_B} vdp$$

இதே வேளையில் ஒரு மோல் C-ஐயும் ஒரு மோல் D-ஐயும் II தொட்டியிலிருந்து I தொட்டிக்குள் பக்கத்தின் வழியே கசிய வைப்போம். இப்பொழுது ஏற்படும் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம்

$$\Delta F_C + \Delta F_D = \int_{P'_C}^{P_C} vdp + \int_{P'_D}^{P_D} vdp$$

மொத்த ஆற்றல் மாற்றம்

$$\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_B + \Delta F_C + \Delta F_D$$

$$= RT\, ln \frac{P'_A}{P_A} + RT\, ln \frac{P'_B}{P_B} + RT\, ln \frac{P_C}{P'_C} + RT\, ln \frac{P_D}{P'_D}$$

இரண்டு அமைப்புகளும் சமநிலையில் இருப்பதாலும் வெப்பநிலை மாறாததாலும்

$$\Delta F = O = RT = \left(ln \frac{P'_A\ P'_B}{P_A\ P_B} = ln \frac{P_C\ P_D}{P'_C\ P'_D} \right)$$

$$ln \frac{P'_A\ P'_B}{P_A\ P_B} = ln \frac{P'_C\ P'_D}{P_C\ P_D}$$

அதாவது

$$\frac{P_C\ P_D}{P_A\ P_B} = \frac{P'_C\ P'_D}{P'_A\ P'_B} = \text{மாறிலி}$$

வான்ட் ஹாஃப் ஐசோதர்ம் (Vant Hoff's Isotherm)

இது ஒரு சமன்பாடு. வெப்பநிலை மாறாத நிலையில் வேதி வினைகளின் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றத்தைப்பற்றி விளக்கும் சமன்பாடு. பொருள்களை அளவறி நிலையில் எடுத்துக் கொள்வதென்றால் அவைகளின் கிளர்வு (activity) ஒன்றாகும். அப்பொழுது ஒவ்வொன்றின் கட்டில்லா ஆற்றலுக்கும் 'அளவறி கட்டில்லா ஆற்றல் (Standard free energy F°)' என்று பெயர்.



$$A + B + \ldots\ldots \longrightarrow C + D \ldots\ldots$$

என்னும் வேதிவினையை எடுத்துக்கொள்வோம். ஒவ்வொரு

பொருளின் கிளர்வுக்கும் மாறாக மோலார் அடர்வையாவது பகுதி அழுத்தத்தையாவது பயன்படுத்துவோம்.

ஒவ்வொரு பொருளின் கட்டில்லா ஆற்றல்

$$F_A = F_A^\circ + RT\, ln\, [A]$$
$$F_B = F_B^\circ + RT\, ln\, [B]$$
$$F_C = F_C^\circ + RT\, ln\, [C]$$
$$F_D = F_D^\circ + RT\, ln\, [D]$$

மொத்தக் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம் $(\Delta F) = F_C + F_D - F_A - F_B$

$$= F_C^\circ + F_D^\circ - F_A^\circ - F_B^\circ + RT\, ln \frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]}$$

$$= \Delta F^\circ + RT\, ln\, \frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]}$$. இதுவே வாண்ட்ஹாஃப் ஐசோதர்ம்.

பொருள்களின் அடர்வு ஒன்றாகவிருந்தால்,

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT\, ln\, 1 \qquad ln\, 1 = 0$$
$$\therefore \quad \Delta F = \Delta F^\circ$$

ΔF° என்பது அளவறி கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம் (Standard free energy change). இது வேதிவினையின் பொருள்களின் மோலார் அடர்வு ஒன்று எனக் கொள்வதால் கிடைப்பதாகும்.

வேதிவினை சமநிலையில் இருக்கும்போது வேதிவினையின் சமநிலைக்கு நிபந்தனை $\Delta F = 0$ ஆகும். மேலே காட்டிய வினை சமநிலையில் இருக்கும்போது

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT\, ln\, K$$
$$0 = \Delta F^\circ + RT\, ln\, K$$
$$RT\, ln\, K = -\Delta F^\circ$$

இந்தச் சமன்பாடு அளவறி கட்டில்லா ஆற்றலிலிருந்து சமநிலை மாறிலியைக் (K) கணக்கிடப் பயன்படுகிறது.

கணக்கு

N_2O_4 (வாயு) $\rightleftarrows 2\, NO_2$ (வாயு) என்னும் வினைக்கு 25°C-ல் அளவறி இயல்பு ஆற்றல் $\Delta F^\circ = +1161$ கலோரி. அதன் சமநிலை மாறிலி K_Pயைக் கண்டுபிடிக்க.

$$\Delta F^\circ = 1161 \text{ கலோரி}$$

$$= 1161 = RT\, ln\, K_P.$$

$$l\text{n } K_P = -\frac{1161}{RT}$$

$$\log K_P = -\frac{1161}{4{\cdot}6 \times 298}\ ; \quad K_P = 0{\cdot}140$$

வான்ட் ஹாஃப் ஐசோக்கோர் (Vant Hoff's Isochore)

இதுவும் ஒரு சமன்பாடு. சமநிலை மாறிலி எவ்வாறு வெப்ப நிலையோடு மாறுகிறது என்பதைக் காட்டும் சமன்பாடு. இதைக் கீழ்க்கண்டவாறு வருவிக்கலாம்.

ஐசோதர்மிலிருந்து $\Delta F^{\circ} = -RT\, l\text{n } K$ ...(*1*)

கிப்ஸ் ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாடு

$$\Delta F^{\circ} = \Delta H + T\left[\frac{\partial\ \Delta\ F}{\partial\ T}\right]_P$$

இதைக் கீழ்க்கண்டவாறும் எழுதலாம்.

$$T\left[\frac{\partial\ \Delta\ F}{\partial\ T}\right]_p = \Delta F^{\circ} - \Delta H$$

$$\left[\frac{\partial\ \Delta\ F}{\partial\ T}\right]_p = \frac{\Delta F^{\circ} - \Delta H}{T} \quad \text{...(2)}$$

சமன்பாடு (1) ஐ வெப்ப நிலையுடன் வகைப்படுத்தினால்

$$\frac{d\,\Delta F}{dT} = -RT\frac{d\, l\text{n } k}{dT} - R\, l\text{nk}\frac{dT}{dT} \quad \text{...(3)}$$

(3)-ஐ (2)-ல் பதிலீடு செய்து

$$\frac{\Delta F^{\circ}}{T} - \frac{\Delta H}{T} = -RT\frac{d\, l\text{n } K}{dT} - R\, l\text{n } K$$

சமன்பாடு (1)-லிருந்து $-R\, l\text{n } K = \frac{\Delta F^{\circ}}{T}$

$$\therefore\quad RT\frac{d\, l\text{n } K}{dT} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\frac{d\, l\text{n } K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$ = **வான்ட் ஹாஃப் ஐசோக்கோர்**

இரண்டு வெப்பநிலைகளுக்கிடையே தொகைப்படுத்தினால்

$$\int_{k_1}^{k_2} d\,ln\,K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT_2}\,dT = \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2\,T_1}\right)$$

$$\log_{10}\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2{\cdot}303\,R}\frac{(T_2 - T_1)}{T_2\,T_1}$$

கணக்கு: *2* $NO \rightleftarrows N_2 + O_2$ என்னும் சமன்பாட்டின் பிரிகை வெப்பம் *43·3* கி. கலோரி. *2500°* K-ல் Kp = *3·6* × 10^{-3} என்றால் *1900°*K எனில் Kp யாது ?

$$\log_{10}\frac{3{\cdot}6 \times 10^{-2}}{x} = \frac{43300}{4{\cdot}6}\left(\frac{2500 - 1900}{2500 \times 1900}\right)$$

$$x = 2{\cdot}3 \times 10^{-4}$$

ஹென்ரி விதி (Henry's law) : கரைப்பானில் வாயு கரைவதற்குப் பேருதவியாகவிருப்பது அழுத்தமாகும். வாயுவின் கரைதிறனுக்கும் (Solubility) அதன் அழுத்தத்திற்கும் உள்ள உறவைக் கொடுப்பது ஹென்ரி (W. Henry) விதியாகும்.

'கொடுக்கப்பட்ட கன அளவு நீர்மத்தில் வெப்பநிலை மாறுமலிருக்கும்போது கரையும் வாயுவின் நிறை (mass) கரைப்பானுடன் சமநிலையிலிருக்கும். அவ் வாயு அழுத்தத்திற்கு நேர்விகிதத்திலிருக்கும்'.

கணிதமுறையில் **ஹென்ரி விதி**

m = kp k — ஒரு மாறிலி

p — வாயுவின் அழுத்தம்

∴ இதையே கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\frac{\text{நீர்ம நிலைமையில் (Phase) வாயுவின் அடர்வு}}{\text{வாயு நிலைமையில் வாயுவின் அடர்வு}} = \text{மாறிலி}$$

ஹென்ரி விதிக்கும் ராவோல்ட் விதிக்குமுள்ள ஒற்றுமை :

$$m = kp_1$$

$$\frac{W_2}{W_1} = k'\,p_1$$

W_2 — வாயுவின் நிறை

W_1 — நீர்மத்தின் நிறை

W_2, W_1 ஆகியவைகளை அவற்றின் மூலக்கூறு எடை எண்ணால் வகுத்தால்,

$$\frac{\frac{W_2}{M_2}}{\frac{W_1}{M_1}} = k'' p_1$$

$\frac{n_2}{n_1} = k''p_1$; n_1, n_2 வாயு, நீர்மங்களின் மோல் எண்

மிகவும் நீர்த்த கரைசலில் n_2-க்கு மாறாக $n_2 + n_1$ என்பதைப் பதிலீடு செய்தால் தவறுதல் ஏற்படாது.

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2 = k''p_1 \qquad x_2 = k''p_1 \qquad \dots \quad (1)$$

x_2 — கரைந்த வாயுவின் மோலார் பின்னம்

x_2 — ஒன்றென்றால் $1 = k''P_1$

$$k'' = \frac{1}{P_1^\circ} \qquad \dots \quad (2)$$

(1)ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$x_2 = \frac{P}{P_1^\circ}$ இது ராவோல்ட் விதியினை ஒத்திருக்கிறது.

வெப்ப இயக்க இயலின் மூன்றும் விதி (Third law of thermodynamics): பொருள்களின் தனி என்ட்ரோப்பியைக் கணக்கிட இவ் விதி பயன்படுகிறது. எல்லாத் துல்லிய படிக திடப்பொருள்களின் என்ட்ரோப்பியும் தனிசூன்ய வெப்பநிலையில் (absolute zero of temperature) பூஜ்யமாகும். இதுவே இவ் விதியின் அடிப்படையாகும்.

என்ட்ரோப்பி மாற்றம் $dS = \frac{dq}{T}$ மீள் தன்மை $= \frac{Cp\ dT}{T}$

Cp — மோலார் வெப்ப எண் (அழுத்தம் மாறாதபோது)

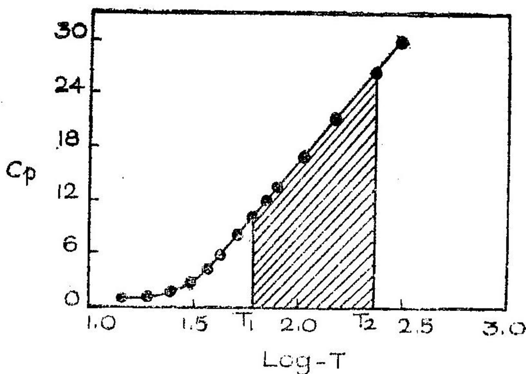
q — கொள்வெப்பம்; T — தனிவெப்பநிலை

S_T — பொருளின் தனி (absolute) என்ட்ரோப்பி

$$\frac{dT}{T} = d\ ln\ T$$

$$S_T = \int dS = \int \frac{dq}{T} = \int_0^T Cp\ d\ ln\ T = 2{\cdot}303 \int_0^T Cpd\ \log_{10} T$$

மோலார் வெப்ப எண் Cp வெப்பநிலைக்கு ஏற்ப மாறக்கூடிய தாகையால் $\int_{0}^{T} Cp\ d(\log_{10}) T$ என்பதன் மதிப்பைக் கண்டுபிடிக்க எளிதான வழி வரைபட (graph) வழியாகும். படம் (4 . 8)-ல் காட்டியபடி C_P-க்கும் $\log_{10}$ T-க்கும் வரைகோடு வரைய வேண்டும்.



வெவ்வேறு வெப்பநிலையில்
சோடியம் சல்ஃபேட்டின்
வெப்பக் கொள்ளளவு

படம் 4·10

கோட்டின் எல்லைக்குட்பட்ட பரப்பின் சதுர அளவு கொடுக்கப் பட்ட தொகைப்படுத்துதலின் (Integration) மதிப்பாகும்.

குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையிலுள்ள ஒரு பொருளின் மொத்தத் தனி என்ட்ரோப்பி (S_T) என்பது அப்பொருள் தனி பூஜ்ய வெப்ப நிலையில் திடப்பொருளாக இருந்ததிலிருந்து தொடங்கி எடுத்துக் கொண்ட நிலை (வாயு அல்லது திரவ) வரையில் அப்பொருளின் மொத்த என்ட்ரோப்பி மாற்றமாகும்.

கணக்கு

மீதைல் குளோரைடு—25°C நீர்மமாக இருக்கிறது. அதன் என்ட்ரோப்பி S_{248}°K யாது? அது 175°K-ல் உருகுகிறது.

ΔHf = 1537 கலோரி

$$\text{வரைபடம் வழியாக } \Delta S \text{ திடம்} = \int_{0}^{175} C_P\ d\ ln\ T$$

$$= 18{\cdot}5 \text{ என்ட்ரோப்பி அலகு/மோல்}$$

$\left(\Delta S = \frac{q}{T}\right)$; உருகு நிலையில் எண்ட்ரோப்பி மாற்றம் $\Big\} = \frac{1537}{175} = 8 \cdot 8$ $\Big\{$ என்ட்ரோப்பி அலகு/மோல்

ΔS உருகுதல்

ΔS நீர்மம் (வரைபடம் வாயிலாக) $= \int_{175}^{248} C_{P_1}\, d\ln T = 6 \cdot 2$ என்ட்ரோப்பி அலகு/மோல்

$S_{248} = 18 \cdot 5 + 8 \cdot 8 + 6 \cdot 2 = 33 \cdot 5$ என்ட்ரோப்பி அலகு/மோல்

வினாக்கள்

1. Cp—Cv=R என்பதை வருவிக்க, வாண்டர்வால் வாயுவுக்கு Cp—Cv-யின் மதிப்பு யாது?

2. மீள் செயல் முறை என்பது யாது? மீட்சி முறையில் வெப்பநிலை மாருமல் (isothermal) இலட்சிய வாயுவின் வெளிவேலையை (work) எப்படிக் கணக்கிடுவது?

3. ஜோல் தாம்சன் விளைவை விவரிக்க. ஜோல் தாம்சன் எண்ணை (Joule Thomson co-efficient) கண்டுபிடிக்க.

4. விளக்குக.

   (a) கார்னுட் சுற்று
   (b) பிணைப்பு ஆற்றல்
   (c) என்ட்ரோப்பி
   (d) இயல்பு ஆற்றல் (free energy)
   (e) கலவை என்ட்ரோப்பி

5. ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டை வருவிக்க, அதன் பயனை விளக்குக.

6. வெப்ப இயக்க இயலின் மூன்ருவது விதியை விளக்குக.

5. மூலக்கூற்றின் பண்புகள்

(Molecular Properties)

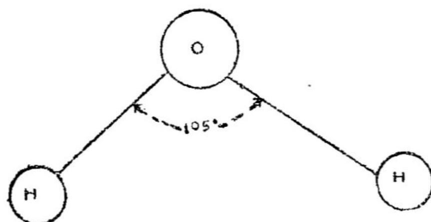
மூலக்கூற்றில் வைக்கப்பட்டிருக்கும் அணுக்களின் அமைப்பிற்குத் தக்கவாறு மூலக்கூற்றின் வடிவம் மாறுகிறது. தனி அணுக்களைப் பெற்றிருப்பவை மந்தவாயுக்கள். இந்த மூலக்கூற்றைக் கோள வடிவமாகக் (sphere) கொள்ளலாம். இரு அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகள் **நீட்சி உருவம்** (linear shape) கொண்டவை. மூன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகள் **தனி வடிவம்** (geometrical shape) கொண்டவை.

சேர்க்கையின்போது மைய அணு P-ஆர்பிட்டலைப் பயன்படுத்தினால் பிணைப்புகளுக்கு (Bond) நடுவில் 90° கோணம் ஏற்படும். சேர்மத்தில் சேர்க்கையில் ஈடுபடாத எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் இருந்தாலோ அணுக்களுக்கு இடையில் சீர்மையற்ற மின் சுமைப் பங்கீடு இருந்தாலோ கோணமானது 90° -லிருந்து மாறுபடும்.

இனக்கலப்பு (Hybrid): ஆர்பிட்டல் சேர்க்கையில் ஈடுபட்டு இருப்பின் மேலும் பல **உருவ வடிவங்கள்** (Geometrical shape) மூலக்கூறுகளுக்கிடையே காணப்படுகின்றன. மைய அணு இரண்டு S_p இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டல்களைப் பயன்படுத்தினால் (உ-ம். $BeCl_2$) ஒரு நீட்சி உருவமும் மூன்று S_{p_2} இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டல்களைப் பயன்படுத்தினால் ஒரே தளத்திலுள்ள முக்கோண உருவமும் (உ-ம். BF_3), S_{p_3} இனக்கலப்பு ஆர்பிட்டல்களை மைய அணு பயன்படுத்தினால் டெட்ரஹீட்ரன் உருவமும் (உ-ம். CH_4, CCl_4, NH_4 +, SO_4 —) கிடைக்கப் பெறுகின்றன.

நீர்: நீரில் மைய ஆக்சிஜன் அணுவுடன் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் சமவலுப்பிணைப்பால் இணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இதனுடைய இருமுனைப்புத் திறன் 1·84 D. இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கும் நடுவிலுள்ள கோணம் 104·5°,

ஆக்சிஜனுடைய இரு P-எலெக்ட்ரான்கள், பிணைப்பில் ஈடுபடுவதால் 90° கோணமே எதிர்பார்க்கப்பட்டது. பிணைப்பில்

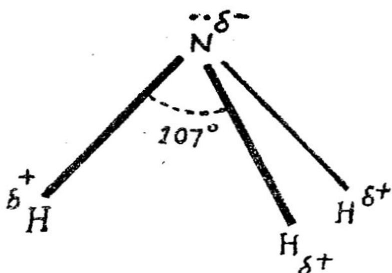


நீர மூலக்கூறுவின் புறவெளி அமைபபு

படம் 5.1

சேராத இரு எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் நீரின் மூலக்கூற்றில் இருக்கின்றன. அவைகளின் விளைவால் கோணம் மாறுபட்டிருக்கிறது.

அமோனியா: நீரைப்போல் அமோனியா மூலக்கூற்றில் மைய அணுவான நைட்ரஜனைச் சுற்றி நான்கு எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் இருக்கின்றன. இந்த நான்கு இரட்டைகளும் டெட்ரஹீட்ரன் உருவத்தில் அமைப்பை ஏற்படுத்திக் கொள்ளலாம். N-H பிணைப்புகளுக்கு நடுவிலுள்ள கோணம் டெட்ரஹீட்ரன் கோணத்தை (109°·28°) விடச் சிறிது குறைந்திருக்கிறது. அதன் மதிப்பு 107° தான். இது அமோனியாவிலிருக்கும் ஒரு சேர்க்கையற்ற தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையின் விளைவாகும். அமோனியாவின் இருமுனை திருப்பு திறன் 1·46 D. அது ஒரு மின் முனைப்புச் (Polar) சேர்மம். மூன்று ஹைட்ரஜனும் ஒரே தளத்திலிருக்கிறது. நைட்ரஜன் மட்டும் பிரமிட் உச்சியில் இருக்கிறது.

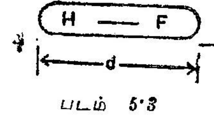


அமோனியா மூலக்கூறு

படம் 5.2

இருமுனை திருப்புதிறன் (Dipole moment) (μ): சில சமவலுப் பிணைப்புகளில் (Covalent bond) அணுக்களுக்கிடையே எலெக்ட்ரான்களைப் பகிர்ந்துகொள்வது சரிவர இல்லாததால் **மின் முனைப்பு** (Polarity) ஏற்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் ஃபுளோரைடு

மூலக்கூற்றில் ஃபுளோரின் அணுவுக்கு அண்மையில் எலெக்ட்ரான் இரட்டை இருக்கிறது. இதனால் HF மூலக்கூற்றில் F முனை எதிர்மின் சுமையுள்ளதாகவும் ஹைட்ரஜன் முனை நேர்மின் சுமையுள்ளதாகவும் காணப்படுகின்றன. அதுபோன்ற மூலக்கூற்றை இருமுனை திருப்புத்திறனுடையது என்கிறோம்.



படம் 5·3

இரண்டு மின்சுமைக்கும் நடுவிலுள்ள இடைதூரம் d என்று எடுத்துக்கொண்டால்,

$\mu = ed$ e-மின்சுமை அலகு 10^{-10} நிலை மின் அலகில் அளக்கப்படுகிறது.

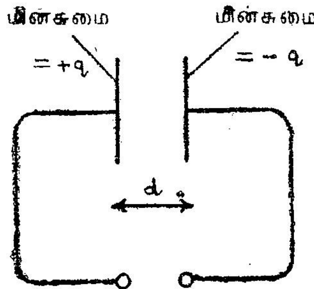
μ = 2l

μ வானது Debye (D) என்னும் அலகில் அளக்கப்படும். —d—10^{-8} cm **ஆங்ஸ்ட்ராம்** அலகில் அளக்கப்படுகிறது.

D என்னும் அலகு 10^{-18} நிலைமின் அலகுக்கு (Electrostatic unit) சமம்.

μ-வை நேராக அளக்க முடியாது. பொருளின் மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி (Dielectric constant E) யை முதலில் அளந்து கொண்டு பிறகு **மசோட்டி, கிளாசியஸ்** சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்து μ-வைக் கணக்கிட வேண்டும்.

மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலியைக் கணக்கிடப் பொருளை (நீர்மம் அல்லது திடம்) மந்தக் கரைப்பானான கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு அல்லது பென்சீனில் கரைசலாக்கிக் கொள்ள வேண்டும். இதில் மின்தேக்கி இணைதகடுகளை (Condenser parallel plates) படத்திற் காட்டியது போல் வைக்க வேண்டும். இதை மின் வீட்ஸ்டன் சுற்றமைப்பில் (Wheatstone bridge) ஒரு புஜத்தில் சேர்த்துவிட்டு இதைச் சரியீடு (balance) செய்ய மற்றொரு புஜத்தில் மாறும் (variable) மின் தேக்கியைச் சேர்க்க வேண்டும். இது மின் தடையை (Resistance) அளப்பது போலத்தானாகும்.



மின்தேக்கி

படம் 5·4

மாறும் மின் தேக்கியின் மின்தேக்குதிறன் (Capacitance) நேரில் அறியக்கூடியதாக இருத்தல் வேண்டும். மின்தேக்கு திறனை அளக்க 10^6 சுற்றுகள்/வினாடியில் இயங்கும் மாறுதிசை (alternating) மின்னோட்டத்தைப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

$$\frac{C}{C_0} = E$$

C – எடுத்துக் கொண்ட பொருளின் மின் தேக்கு திறன்

C_0 – வெற்றிட மின்தேக்கியில் மின் தேக்கு திறன்

E – மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி

மூலக்கூற்றின் தளவிளைவு (P): மின்தேக்கி இணை தகடுகளுக்கு நடுவே வைக்கப்பட்ட பொருளின் மூலக்கூறுகள் இருவித தளவிளைவுகளுக்கு (Polarisation) உட்படுகின்றன.

(அ) நடுநிலையாக விருக்கும் மூலக்கூறுகள்கூட அளப்பதற்குப் பயன்படுத்தப்பட்ட மின்புலத்தால் முனை மூலக்கூறுகள் போல நடந்துகொள்கின்றன. இதற்கு **உருக்குலைவு தளவிளைவு** (Distortion Polarisation P_D) எனப் பெயர்.

(ஆ) முன்னமே முனை மூலக்கூறுகளாக இருந்தவை மேலும் முனை மாற்றமடைகின்றன. இதற்கு **முகப்பு நிலைத் தளவிளைவு** (Orientation Polarisation P_O) எனப் பெயர்.

மொத்தத் தளவிளைவு $P = P_D + P_O$

$$= \frac{M\,[D-1]}{\delta\,[D+2]} \qquad \ldots \quad (1)$$

$$P_D = \tfrac{4}{3}\pi N_a \alpha$$

$$P_O = \tfrac{4}{3}\pi N \frac{\mu^2}{3RT}$$

μ – இருமுனைதிருப்பு திறன்; N – **அவோகாட்ரோ** எண்;

δ – பொருளின் அடர்த்தி எண்; K – **போல்ட்ஸ்மேன் மாறிலி;**

M – மூலக்கூறெடை; E – மின்கடத்தாப் பொருள் மாறிலி;

T – தனி வெப்பநிலை; α – அணுமூலக்கூறு உருக்குலைவு;

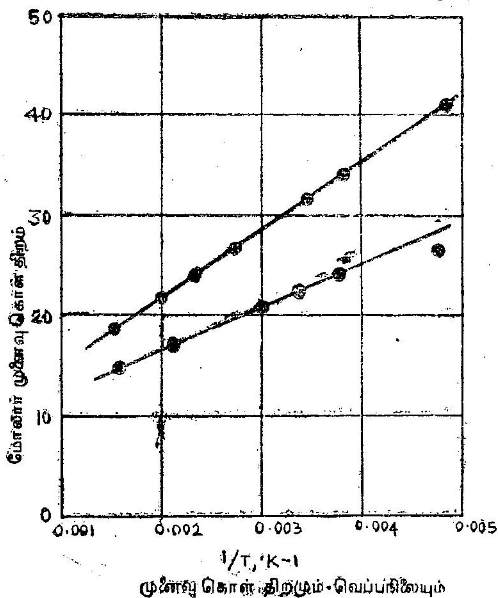
E – ஐ (1) ஆவது சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்து P-ஐக் கணக்கிடலாம்.

உருக்குலைவு தளவிளைவைக் கணக்கிடல் (P_D)

(1) P_D வெப்பநிலைக்குத் தக்கவாறு மாறுதது. $\frac{1}{T}$-க்கும்

P-க்கும் படத்தில் (5 . 4) காட்டியபடி வரைகோடு வரைந்தால் $\frac{l}{T}$ பூஜ்யமாகும் பொழுது $P = P_D$ ஆகும்.

(2) ஒரு பொருளின் மூலக்கூறு விலக்கத்தை (Molecular refraction) அப் பொருளின் ஒளிவிலகல் எண்ணிலிருந்து கணக்கிடலாம். இது சற்றேறக்குறைய P_D-க்குச் சமம்.



படம் 5·5

இருமுனை திருப்புதிறன் (μ)

$P = P_D + P_O$ என்னும் சமன்பாட்டில் P-யையும் P_D-யையும் கணக்கிடல் எவ்வாறெனக் கண்டோம்.

P_D-யைப் P-யிலிருந்து கழித்து P_O-வைப் பெறலாம்.

$$P_O = \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3 RT}$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் μ ஒன்றுதான் தெரியாதது. ஆகையால், அதை எளிதில் கணக்கிடலாம்.

உருக்குலைவு தளவிளைவும் (P_D) மூலக்கூற்றின் ஆரமும்

நிலைமின் இயலின்படி (Electrostatics) F என்னும் புலச்செறிவுள்ள மின்புலத்தில் கடத்துந் திறனுடைய 'r' ஆரமுள்ள

கோளத்தை வைத்தால் அதில் தூண்டப்பட்ட திருப்புத்திறன் (m),

$$m = F r^3$$

சாதாரண மூலக்கூறுகவிருந்தால் m = F α; α என்பது முனை வாகும் திறன் (Polarizability) ஆகும்.

$$\therefore \alpha = r^3$$

$$P_D = \frac{4}{3} \pi N\alpha \frac{4}{3} \pi N r^3$$

மூலக்கூறுகள் கோளவடிவத்திலிருந்தால் $\frac{4}{3}\pi N r^3$ என்பது ஒரு மோலின் கன அளவாகும்.

$$[R] = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{P}$$

$$P_D = R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{P} = \frac{4}{3}\pi N r^3$$

R—மூலக் கூறு விலக்கம் (Molar refraction)

n—ஒளிவிலகல் எண் (Refractive index)

P—பொருளின் அடர்த்தி

M—பொருளின் மூலக் கூறெடை

வாண்டர்வால் மாறிலியான b-யிலிருந்து கிடைக்கப்பெற்ற மூலக் கூற்று ஆரத்தின் மதிப்பும் ஒளிவிலகல் எண்ணிலிருந்து கிடைக்கப்பெற்ற ஆரமும் கீழே ஒப்பிடப்பட்டிருக்கிறது.

	மூலக்கூற்று விலக்கத்திலிருந்து	வாண்டர்வால் 'b'-யிலிருந்து
	r	r
ஆர்கான்	1·18A	1·46A
நைட்ரஜன்	1·2	1·48
ஹைட்ரஜன்	0·93	1·29
மீதைல் ஆல்கஹால்	1·5	1·45

மூலக்கூறு விலக்கம் (Molecular refraction)

குறிப்பிட்ட அலைநீளமுள்ள ஒளி வெற்றிடத்தின் வழியே செல்லும் வேகத்திற்கும், கொடுத்துள்ள ஊடகத்தின் வழியே செல்லும் வேகத்திற்குமுள்ள விகிதம் அவ்வூடகத்தின் ஒளிவிலகல் எண் (Refractive index) ஆகும். மூலக்கூறு விலக்கத்தைக் கண்டு பிடிக்க சோடியம்-D-கோடு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

ஊடகத்தின் அடர்த்தியையும் அதன் ஒளி விலகல் எண்ணையும் சம்பந்தப்படுத்தி எச். எ. லாரெண்ட்ஸ் என்பவரும், எல். எ. லாரன்ஸ் என்பவரும் 1880ஆம் ஆண்டில் ஒரு சமன்பாட்டை வருவினர்.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{\delta} = R$$

எல்லா வெப்ப நிலையிலும் 'R' ஒரு மாறிலி.

n — ஒளி விலகல் எண்.

δ — ஊடகத்தின் அடர்த்தி.

'R' யை மூலக்கூறெடையால் பெருக்கி மூலக்கூறு விலக்கம் (R_M) பெறப்படுகிறது. R_M அப்பொருளின் (Electron polarisation) எலக்ட்ரான் தளவிளைவுக்கு சமமாதலால் இது இருமுனைத் திருப்புத்திறனைக் கணக்கிட பெரிதும் பயன்படுகிறது. உருக்குலைந்த தளவிளைவு P_D என்பது அணுத்தளவிளைவையும், எலெக்ட்ரான் தளவிளைவையும் கூட்டிக் கிடைத்தது. அணுத்தள விளைவின் மதிப்பு மிகக் குறைவாதலால் எலெக்ட்ரான் தள விளைவையே P_Dக்கு சமமாக கருதப்படுகிறது.

ஒளி அலையின் நீளம் எல்லையற்றதாக (Infinite) இருக்கும் பொழுது மூலக்கூறு விளக்கம், மூலக்கூறுவின் உண்மை கன அளவுக்கு சமமாகிறது.

கணக்கு: அசெட்டிக் அமிலத்தின் 'D' கோட்டின் ஒளி விலகல் எண் 1·371. அதன் அடர்த்தி 1·046. அதன் மூலக்கூறு விலக்கம் என்ன?

$$R_M = \frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{M}{d} = \frac{(1{\cdot}371)^2-1}{(1{\cdot}371)^2+2}\,\frac{60}{1{\cdot}046} = 12{\cdot}98 \text{ க.செ மீ/மோல்}$$

பயன்கள்: மூலக்கூறு விலக்கமென்பது மூலக்கூறுவின் சேர்ப்பு அமைப்பு (addition constitutive) பண்புகளிலொன்று. அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்களின் படிவரிசையை (Homologous series) எடுத்துக் கொண்டால் இரண்டு அடுத்தடுத்த சேர்மங்களின் CH_2-தொகுதிக்கு R_M வித்தியாசம் 4·618 ஆகும்.

ஆல்கஹால்கள்	R_M (D கோடு)	வித்தியாசம்
CH_3OH	8·2	4·6
C_2H_5OH	12·8	4·7
C_3H_7OH	17·5	4·6
C_4H_9OH	22·1	

மூலக்கூறு விலக்கத்திலிருந்து அணுவிலக்கத்தை (Atomic Spectra) கணக்கிடலாம். காட்டாக பென்டேனின் மூலக்கூறு விலக்கம் 25·290 க. செ. மீ. மோல்

ஒரு CH_2-பிரிவின் சராசரி விலக்கம் 4·618 பென்டேனில் ஐந்து CH_2-பிரிவுகளும் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் உள.

அதன் மூலக்கூறு விலக்கத்திலிருந்து $5 \times CH_2$ விலக்கத்தைக் கழித்தால் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுவின் விலக்கம் 2·200 என்று கிடைக்கிறது. ஆகையால் ஒரு ஹைட்ரஜனின்

$$25{\cdot}290 - (5 \times 4{\cdot}618) = 2{\cdot}200.$$

அணுவிலக்கம் 1-1 க. செ. மீ/அணுவாகும்.

பல அணுக்களுக்கும் தொகுதிகளுக்கும் இம்மாதிரியே ஒளி விலக்கத்தை வருவலாம்.

அணு	R_M க. செ.மீல் D கோடு	அணு	R_M
C	2·418	cl	5·844
H	1·1	Br	8·741
		I	13·954

6 கார்பன் வளையம்	− 0·15.
5 கார்பன் வளையம்	− 0·19.
0 (ஆல்கஹால்)	+ 1·526.
0 (Co-பிரிவு)	+ 2·210.
>C=C<	+ 1·730.
−C≡C−	+ 1·977.

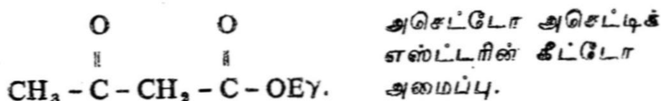
ஒளிமிகைப்பு : (Optical Exaltation)

இரட்டைப்பிணைப்பு ஒரு கரிம சேர்மத்தில் ஒன்றுவிட்டு ஒன்றாக இருப்பதற்கு கான்ஜுகேட் இரட்டைப்பிணைப்பு (conjugate Double bond) என்று பெயர். இம்மாதிரி பிணைப்புள்ள சேர்மங்களின் மூலக்கூறு விலக்கம் அணுதொகுதி விலக்கங்களிலிருந்து எதிர்பார்த்ததைவிட சற்று அதிகமாகவேயிருக்கிறது. இதற்கு ஒளி மிகைப்பு எனப்பெயர். α-டர்பீனிலும், β-டர்பீனிலும் ஒரேமாதிரி அணுக்களிருக்கின்றன. இரட்டைப் பிணைப்புக்களின் எண்ணிக்கையும் சமம், இருப்பினும் α-சேர் மத்தில் மூலக்கூறு விலக்கம் மிகைப்பாகவுள்ளது. இதிலிருந்து α-டர்பீனில் ஒரு கான்ஜுகேட் இரட்டைப்பிணைப்பு இருக்கிறதென்றும், β-சேர்மத்தில் கான்ஜுகேட் இரட்டைப்பிணைப்பு இல்லையென்றும் தென்படுகிறது.

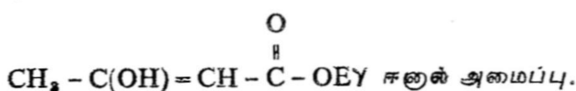
அசெட்டோ-அசெட்டிக் எஸ்ட்டரின் உள்ளமைப்பு —

அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் கீட்டோ, ஈனல் என்ற இரு உள்ளமைப்புகளைக் கொண்டது. இவ்விரண்டு உள்ளமைப்பும் இயங்கு சமநிலையில் (tautomerism) இருக்கின்றன. அறை வெப்ப நிலையில் அசெட்டோ அசெட்டிக்.

எஸ்டரின் மூலக்கூறு விலக்கம் 32 க. செ. மீ. ஆகும். அட்டவணையிலுள்ள அணு அமைப்பு விலக்கங்களிலிருந்து கணக்கிட்டால் கீட்டோ அமைப்பின் மூலக்கூறு விலக்கம் 31·57 ஆகவும், ஈனல் அமைப்பின் மூலக்கூறு விலக்கம் (ஒளிமிகைப்புக் கொண்டால்) 34·42 க. செ. மீ. ஆகவும் இருக்க வேண்டும். இதிலிருந்து அறைவெப்ப நிலையிலிருக்கும் சாதாரண அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் பெரும்பாலும் கீட்டோ அமைப்பிலிருக்கிறதென்பது தெளிவாகிறது.



அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரின் கீட்டோ அமைப்பு.



ஈனல் அமைப்பு.

பென்சீனின் உள்ளமைப்பு: பென்சீனில் இரட்டைப்பிணைப்புகள் உளவென்பதை பென்சீனின் மூலக்கூறு விலக்கத்திலிருந்து நிரூபிக்கலாம். சோதனை வாயிலாக பென்சீனின் மூலக்கூறு விலக்கத்தின் மதிப்பு 26·00 க. செ. மீ. அட்டவணை விலக்கங்களிலிருந்து கீழ்க்கண்டவாறு வருவப்பட்ட மதிப்பு 26·15 க. செ. மீ./மோல். இதில் கீழுள்ள அமைப்பு சரியெனப்படுகிறது.

6 கார்பன்	=	14·51
6 ஹைட்ரஜன்	=	6·60
3 இரட்டைப்பிணைப்பு	=	5·19
6 கார்பன் வளையம்	=	0·15
		26·45

ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவில் குளோரின் அமைப்பு:

ஹைடிரஜன் குளோரைடு ஒரு சமவலுப் பிணைப்பு சேர்மமா அல்லது மின்னிணைப்பு சேர்மமாவென்பதை குளோரினின் அணு விலக்கத்திலிருந்து சுலபமாக அறியலாம். ஹைடிரன் குளோரைடுவிலுள்ள குளோரினின் அணுவிலக்கம் 5·84 க. செ. மீ. மீதைல் குளோரைடுவில் குளோரினின் அணுவிலக்கம் 6·60 க. செ. மீ. குளோரின் அயனியின் விலக்கம் 9 க. செ. மீ. இதிலிருந்து ஹைடிரஜன் குளோரைடுவில் குளோரினனது சமவலுப்பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளதென்றும் ஹைடிரஜன் குளோரைடு ஒரு சமவலுப்பிணைப்புச் சேர்மம் என்றும் உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.

பாராகாந்தமும் டயாகாந்தமும் (paramagnetism and diamagnetism) :— பொருள்களின் அணுக்களில் இயங்கும் எலெக்ட்ரான்களைக் காந்தத்திற்கு ஒப்பிடலாம். எலெக்ட்ரான்கள் இரட்டையாக விருப்பின் காந்தத் திருப்புத்திறனைக் கொடுப்பதில்லை. இவைகளையுடைய மூலக்கூறுகள் **டயா காந்த மூலக்கூறுகள்** என அழைக்கப்படுகின்றன.



சில மூலக்கூறுகளில் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை ஒற்றைப்படையிலிருக்கும். இவைகளுக்குக் காந்தத் திருப்புத் திறனுண்டு. இவைகளுக்குப் **பாராகாந்த மூலக்கூறுகள்** எனப் பெயர்.



டயா காந்தம்

மேலே கூறப்பட்ட இருவிதக் காந்தப் பொருள்களின் வலிமைகளைக் காந்த ஏற்புத் திறன் (Magnetic susceptibility) என்னும் அலகினால் அளக்கலாம்.



பாராகாந்தம

படம் 5.6

$$\text{மோலார் காந்த ஏற்புத்திறன் } X = \frac{I\,M}{d\,H}$$

M-மூலக்கூற்றெடை; d-பொருளின் அடர்த்தி; H-காந்த புலத்தின் அளவு; I-காந்த ஏற்பின் ஊக்கம் (Intensity of magnetisation). H-என்னும் காந்தப்புலத்திற் பொருளை வைத்தால் அப் பொருளின் அலகு கனஅளவில் ஏற்பட்ட காந்தத் திருப்புத்திறன் I. டயாகாந்தத்தில் ஏற்புத்திறன் எதிர் குறியிலும் (−) பாராகாந்தத்தில் ஏற்புத்திறன் நேர் குறி (+) யாலும் எழுதுவது வழக்கம்.

ஆக்சிஜனும் கந்தகமும் நீங்கலாக மற்ற அலோகங்கள் HCl, NH_3 முதலியவை டயாகாந்தப் பொருள்கள். உலோகங்கள் NO, NO_2, ClO_2, O_2, S_2, தனி உறுப்புக்கள் (free radicals) போன்ற யாவும் பாராகாந்தப் பொருள்கள்.

காந்த ஏற்புத்திறன் ஒரு சேர்ப்பு - அமைப்புக் குணமாகும். மீதைல் அசெடேட்டின் மூலக்கூறு காந்த ஏற்புத்திறனையும் அணுத்திறன்களையும் கூட்டிக் கிடைத்தது. -43.1×10^{-6} C. G. S. அலகு நேராக மூலக்கூற்றின் I-லிருந்து கண்டுபிடிக்கப்பட்ட 43.6×10^{-6} C. G. S. அலகாகும்.

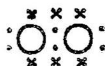
ஆக்சிஜனின் டயாகாந்தமும் சுழல் நிறமாலையும் :

இருமுனைத் திருப்புத்திறனில்லாத மூலக்கூறுகளான H_2, N_2, O_2 போன்றவை சுழல்நிறமாலை தருவதில்லை. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள சமன்பாட்டில் இம்மூலக்கூறுகளுக்கு $J = 0$.

$$\nu = \frac{hJ}{4\pi^2 I}$$ ν – அதிர்வெண் (frequency)

இருப்பினும் தம் வெவ்வேறு கோண உந்தத்தினால் பல கோடுகளுள்ள சுழல்நிறமாலையைச் சில வேளையிற் கொடுக்கின்றன.

ஆக்சிஜனில் வெளி எலெக்ட்ரான்கள் 12. இது இரட்டைப் படையாகவிருப்பதால் அது ஒரு டயாகாந்தப் பொருளாக இருக்க வேண்டும். ஆனால் அவ்வாறு இல்லை. பாராகாந்தப் பொருளாக இருக்கிறது. சுழல் அலைவு நிறமாலையிலிருந்து அதில் ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பு (double bond) இருக்கவேண்டும். பாலிங் (Pauling) கொடுத்த வாய்பாடு இந்தச் சோதனைகளை மெய்ப்பிக்கிறது.



இரண்டு மூவெலெக்ட்ரான் பிணைப்பும் ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையும் இருக்கிறது. ஒரு மூவெலெக்ட்ரான் பிணைப்பு = ½ பிணைப்பு. ஆகையால் ஓர் இரட்டைப்பிணைப்பு O_2 மூலக்கூற்றில் இருக்கிறது என்பது வலியுறுத்தப்படுகிறது.

மூலக்கூறு நிறமாலை (Molecular Spectrum)

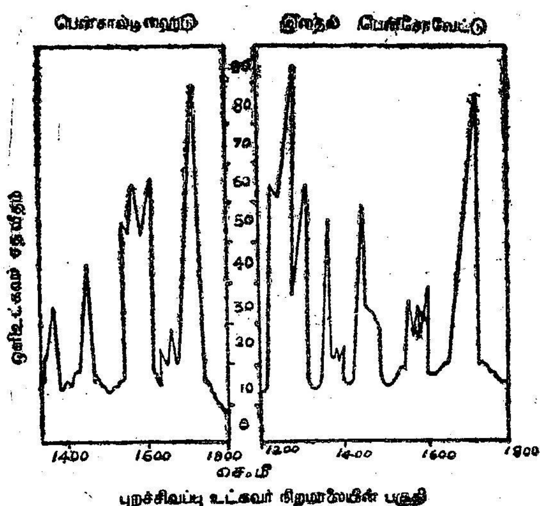
மூலக்கூறு நிறமாலைக்குப் 'பட்டை நிறமாலை (Band Spectrum)' என்பது மற்றொரு பெயர். ஏனெனில் இவைகளில் உள்ள பல கோடுகள் தன்னுள்ளே நெருங்கியமைந்த மெல்லிய கோடுகளை உடையவை.

ஒளியின் வேகத்தை C என்று கொண்டால் $C = \nu\lambda$. ν-என்பது அதிர்வெண் (frequency); λ-என்பது ஒளியின் அலைநீளம். λ கூடக்கூட ν-குறையும். ஏனெனில் C-ஒரு மாறிலி. ஒளி ஃபோட்டான்களாலானது. ஒரு ஃபோட்டானின் (Photon) ஆற்றல் $E = h\nu$. $h = 6{\cdot}6 \times 10^{-27}$ எர்க்-வினாடி.

அதிர்வெண்ணின் வேறுபாட்டின்படி ஒளியைப் பிரித்திருப்பதற்கு 'நிறமாலை' எனப்பெயர். மூலக்கூறு நிறமாலையின் சிறந்த பிரிவுகள் மூன்று. அவையாவன: (1) **தூரப்புறச் சிவப்பு நிறமாலை** (far infra-red spectrum). இதன் அதிர்வெண் குறைவு, ஆகவே ஆற்றல் குறைவு. இந்த ஆற்றல் மூலக்கூற்றிலுள்ள அணுக்களைச் சுழற்றத்தான் போதுமானது.

(2) **அண்மைப்புறச் சிவப்பு நிறமாலை** (near infra-red spectrum) :—இது தூரப் புறச்சிவப்பு நிறமாலையின் ஆற்றலைவிடச்

சற்று கூடியது. ஆகையால் அணுக்களைச் சுழற்றவும், மூலக்கூற்றின் அணுக்களுக்கு இடையேயுள்ள தூரத்தை மாறச்செய்து



புறச்சிவப்பு உட்கவர் நிறமாலையின் பகுதி

படம் 5·7

அலைவுகளை (Vibration) உண்டாக்கவும் போதுமானது. **(3) கட்புலன் பகுதியிலும் புற ஊதாப்பகுதியிலுமுள்ள நிறமாலை** (Visible and ultraviolet spectrum) :- இதன் அதிர்வெண் கூடியது. ஆகவே ஆற்றல் அதிகம். இவை அணுக்களைச் சுழற்றவும் மூலக்கூற்றில் அணுக்களுக்கு இடையே அலைவுகளை உண்டாக்கவும் அணுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களை இடப்பெயர்ச்சி செய்யவும் உதவுகிறது.

சுழல் நிறமாலை : (Rotation spectra)

மூலக்கூறுகள் உட்கொள்ளும் ஆற்றல் மிகக் குறைவாகவிருந்தால் சுழற்சியை மாத்திரமே உண்டுபண்ணும். சற்று அதிகமாயிருந்தால் சுழற்சியையும், அதிர்வையும் கொடுக்கும். மேலும் அதிகமாயிருந்தால் சுழற்சியையும், அதிர்வையும் அணுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களை இடப்பெயர்ச்சி செய்யவும் பயன்படும். சுழற்சி நிறமாலையென்பது தூரப்புறச் சிவப்பு நிறமாலையைக் குறிக்கிறது. இதில் அதிர்வும் எலெக்ட்ரான் மாற்றமுமிராது. இரட்டை அணு மூலக்கூறுவில் சுழற்சி ஆற்றலானது (Eg) சுழல் குவாண்டம் எண்ணையும் (J), பிளாங்க் மாறிலியையும் (h), மூலக்கூறுவின் நிலைமத் திருப்புத் திறனையும் (I), சார்ந்ததாகும்.

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

J என்ற மட்டத்திலிருந்து அடுத்துள்ள (J – 1) என்ற மட்டத்திற்கு (J') சுழற்சி மாறும்போது

$$E_J - E_{J^1} = \frac{h^2}{4\pi^2 I} J$$

$$E = hc\bar{\nu}$$

$$\bar{\nu} = \frac{h}{4\pi^2 Ic} J$$

$\bar{\nu}$ – அலை எண்.

c – ஒளிவேகம்.

$m_1 m_2$ – ஈரணு மூலக்கூறுவிலுள்ள அணுக்களின் நிறை

r – ஈரணுக்களின் மத்தியின் இடைதூரம்.

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2$$

மூலக்கூறுவிலுள்ள அணுக்களின் இடைதூரத்தைக் கண்டறிய இந்நிறமாலை பெரிதும் பயன்படுகிறது.

H_2, O_2, N_2, Cl_2, போன்ற சீர்மை ஈரணுமூலக்கூறுகள் சுழல் நிறமாலையைக் கொடுப்பதில்லை. ஏனெனில் மூலக்கூறுகள் பின் முனைவு கொண்டு, நிலையான இருமுனைத் திருப்புத்திறனைக் கொண்டிருந்தால்தான் இது சாத்தியமாகும். ஆனால் எலெக்ட்ரான் நிறமாலையிலும், இராமன் நிறமாலையிலும் மின்முனைவற்ற மூலக்கூறுகளும் ஆற்றலை உட்கொண்ட பிறகு மின்முனைவு கொள்வதால் அவைகளில் சுழற்சி நிறமாலையின் பகுதியைக் காணலாம்.

மேலே கூறப்பட்ட சுழல் நிறமாலை சமன்பாடுகள், ஒரே வகைச் சுழற்சியைக் கொண்ட ஈரணு மூலக்கூறுகளுக்கு மாத்திரமே பொருந்தும். சில ஈரணு மூலக்கூறுகள் பலவகைச் சுழற்சிகளைக் கொண்டிருப்பதால் அவை சிக்கலான சுழல் நிறமாலையைக் கொடுக்கின்றன. அவைகளுக்கு ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட நிலைமைத் திருப்புத் திறனுண்டு.

அதிர்வு-சுழல் நிறமாலை : (Vibration-rotation spectra)

மூலக்கூறுவின் எலெக்ட்ரான் ஆற்றல் மட்டத்தை மாற்றாமல் வைத்துக் கொண்டு, மூலக்கூறு, தான் உட்கொண்ட ஆற்றலைக்

கொண்டு அதிர்வு நிலையை மாற்றும்போது இந்நிறமாலை ஏற்படுகிறது. ஒவ்வொரு அதிர்வு நிலையும் பல சுழற்சி இடைநிலைகளை தன்னகத்தே கொண்டிருப்பதால், அதிர்வும் சுழற்சியும் ஒருங்கே மாற்றமடைகின்றன. இவ்வதிர்வு சுழல்நிறமாலை ஒரு பட்டைநிறமாலையாகும். இது அண்மை புறச்சிவப்பு பகுதியில் 10,000 லிருந்து 30,000 Å அலை நீள எல்லைக்குள் நேருகிறது. சுழல் நிறமாலையைப்போல் அதிர்வு-சுழல் நிறமாலையும் மூலக்கூறுகள் இருமுனைத் திறனைக் கொண்டிருந்தால்தான் நிகழும்.

$$E_v = (u + \tfrac{1}{2})\, h\, c\, w$$

E_u – அதிர்வு ஆற்றல்

u – அதிர்வு குவாண்டம் எண் (0, 1, 2, 3 முதலியவை)

w – அதிர்வு அலைஎண்

c – ஒளிவேகம்

h – பிளாங்க் மாறிலி

'v' பூஜ்யமாயிருக்கும் போதும் $E_v = \tfrac{1}{2}\, h c w$. இதுவே பூஜ்ய புள்ளி ஆற்றல் (Zero point energy) எனப்படுவது. தனி சூன்ய வெப்ப நிலையில் சுழற்சி, நேர்ப்பெயர்ச்சி இல்லாதபோதும் இவ்வதிர்வு நடைபெறுகிறது. இதன் பொருள் எவ்வெப்ப நிலையிலும் அணுக்களின் இடம் நிட்சயமற்றதென்பதாகும். இது ஐய நிலை தத்துவத்தை (uncertainty principle) நிலைநாட்டுகிறது.

அதிர்வானது 'v' நிலையிலிருந்து 'u'' மாறும்போது ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றம் அதிர்வையும் சுழற்சியையும் கொண்டதாகும். அதிர்வினால் ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றம் = (v – v') hcw. இத்துடன் சுழற்சியாலேற்படும் ஆற்றல் மாற்றத்திற்கான $\frac{h}{4\pi^2 I}$ J யை சேர்க்கவோ அல்லது கழிக்கவோ வேண்டும்.

$$\Delta E = (v - v')\, hcw \pm \frac{h^2}{4\pi^2 I} J$$

$$\Delta E = hc\bar{\nu}$$

$\bar{\nu}$ அலை எண். $\bar{\nu} = (v - v')\, w \pm \frac{h}{4\pi^2 Ic} J$

அதிர்வு சீர்மையுடையதாகில் (harmonic) v – v' = 1.

$$\therefore\ \bar{\nu} = w \pm \frac{h}{4\pi^2 Ic} J$$

J – 0, 1, 2, 3 முதலிய மதிப்புடையது.

இச்சமன்பாட்டின்படி அதிர்வு சுழற் நிறமாலையிலுள்ள சுழற் கோடுகளின் இடைதூரம் தனி சுழற்மாலையின் சுழற்கோடுகளின் இடைதூரத்திற்கு சமமாதலால் இதிலிருந்தும் மூலக்கூறுவின் நிலைமத்திருப்புத் திறனையும், அணுக்கருக்களின் இடைதூரத்தையும் அறியலாம்.

J பூஜ்யமாகவிருக்கும்போது ν = w. இதுவே சமநிலை அதிர்வு அலை எண்ணாகும். இதிலிருந்து பிணைப்பின் வலுவை கணக்கிடலாம்.

$$\text{பிணைப்பின் வலிவு } (f) = 4\pi^2 w^2 c^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

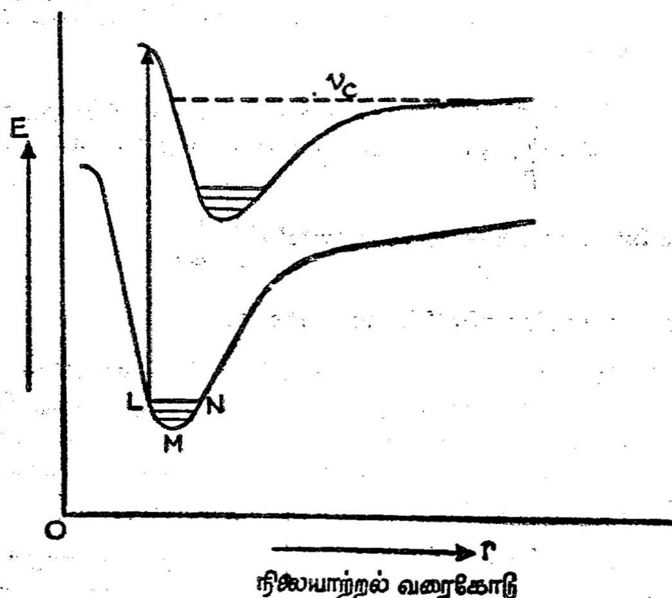
எலெக்ட்ரான் நிறமாலை (Electronic spectra)

இந்நிற மாலையின் ஒவ்வொரு பட்டையிலும் சுழற்சிக்கான பல மெல்லிய கோடுகளும், அதிர்வுக்கான கோடுகளும், அணுவின் எலெக்ட்ரான் பெயர்ச்சிக்கான கோடுகளும் இருக்கின்றன. ஆகையால் இந் நிற மாலை சிக்கலானதும், கூட்டம் நிறைந்ததுமானதாகும்.

மூலக் கூறுவின் இருமுனைத் திருப்புத் திறத்தை மாற்றாது நிகழும் அதிர்வுகளுக்கும் இந் நிற மாலையில் கோடுகள் காணப்படுவதால் அம்மாதிரி அதிர்வுகளையும், மின்முனைவற்ற மூலக் கூறுகளின் அதிர்வுகளையும் கண்டறிய அதிர்வு-சழற் நிற மாலையைவிட இது சிறந்த கருவியாக நிகழ்கிறது. மேலும் இந் நிற மாலையை புகைப்படத்தின் உதவியால் ஆராயலாம்.

எலெக்ட்ரான் நிறமாலையில் பயன்படும் ஆற்றல் மிகையானதால், அவ்வாற்றல் அதிர்வுகளுக்கு அதிகமாக பயன்பட வாய்ப்புண்டு. மிக அதிகமாக ஆற்றலை உட்கொள்ளும்போது அதிர்வினால் மூலக்கூறின் பிரிகை ஏற்படுகிறது. பிரிகைக்குப் பிறகு அதிர்வு ஏற்பட முடியாததால் நிறமாலை தொடர் நிறமாலையாக (Continuous spectrum) காணப்படுகிறது. குறிப்பிட்ட எலெக்ட்ரான் நிலையில் மூலக் கூறுகள் அதிர்வதை நிலையாற்றல் (potenlial energy) வரைகோட்டின் உதவியால் நன்கு விளக்கலாம். படத்தில் காட்டியபடி ஈரணு மூலக் கூறுவை எடுத்துக் கொண்டால் அணுக்கள் நெருங்க நெருங்க ஈர்ப்புவிசை நிலையாற்றலை குறைக்கிறது. M என்பது மூலக் கூறில் இரு உட்கருக்களின் இடையிலான சமநிலை தூரத்தைக் காட்டுகிறது. மூலக் கூறில் அதிர்வு நிகழும்போது அணுக்களின் இடைதூரம்

LMN வழியாக மாறுகிறது. அதிர்வாற்றல் அதிகமாகும்போது அதிர்வின் சீர்மை குறைந்து கடைசியில் பிரிகை ஏற்படு கிறது (v_c).



படம் 5·7-1

ஃபிராஸ்க்-காண்டன் விதி ஜெஃபிராஸ்க் (1925) என்பவரும் இ. யு. காண்டன் (1926) என்பவரும் இவ்விதியை வழங்கினர்.

மூலக்கூறு கீழ் எலெக்ட்ரான் நிலையிலிருந்து, மேல் எலெக்ட் ரான் படிக்கு தாவும்போது, அணுவானது அதிர்வின் எல்லையி லிருக்கும்போது (L) கிளர்வு கொண்டு மேல்மட்டத்தையடையும். இது படத்தில் (படம் 5·7-1) காட்டப்பட்டிருக்கிறது. கிளர்வு கொள்ள மிகச் சிறிது நேரமே தேவைப்படுவதால் உட்கருவின் இடைத்தூரம் அத்தாவுதலின் போது மாறவில்லையென்றே கொள்ளலாம்.

ஆர்த்தோ-பாரா ஹைட்ரஜன்கள் (ortho-para hydrogen)

எலெக்ட்ரான் நிறமாலையின் முக்கிய கண்டுபிடிப்பு ஆர்த்தோ-பாரா ஹைட்ரஜனாகும். 1924-ம் ஆண்டில் ஆர். மெக்கி (R. Meche) என்பவர் ஹைட்ரஜனின் எலெக்ட்ரான் நிறமாலையை ஆராயும் போது பட்டையிலுள்ள சுழற்கோடுகளில் ஒன்றுவிட்டொன்று

பிரகாசமாகவிருப்பதைக் கண்டார். இதை டபிள்யூ. ஹெய்சன்பர்க் (W. Heisenberg-1927) என்பவரும் எஃப். ஹண்டு (F. Hund 1928) என்பவரும் இருவித ஹைட்ரஜன்களிருக்கின்றனவென்ற அடிப்படையில் விளக்கினர், ஒருவித ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுவிலுள்ள இரு அணு உட்கருக்களும் ஒரே திசையில் சுழற்சியுடையவை. இது ஆர்த்தோ-ஹைட்ரஜனென்றழைக்கப்படுகிறது. மற்றொருவித ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுவிலுள்ள உட்கருக்கள் ஒன்றுக்கொன்று எதிர் திசையில் சுழற்சி (Spin) யுடையவை. இது பாரா-ஹைட்ரஜனென்றழைக்கப்படுகிறது. உட்கருச் சுழற்சியை மாற்றுவது கடினமாதலால் நீர், அசெட்டிலீன், போன்ற மூலக்கூறுகளிலும் ஆர்த்தோவகை ஹைட்ரஜனும், பாராவகை ஹைட்ரஜனும் இருப்பதை அவைகளின் பட்டை நிறமாலையின் சுழற்சிக்கோடுகள் (Rotation lines) ஒன்றுவிட்டொன்று செறிவில் வேறுபாட்டுடனிருப்பதிலிருந்து அறியலாம். ஆக்சிஜனும், கார்பனும் இம்மாதிரி சுழற்சியை பெற்றிருக்காததால் இச்செறிவு வேறுபாடு ஹைட்ரஜனையே சார்ந்ததாகும்.

சாதாரண ஆற்றல் நிலையில் ஆர்த்தோ ஹைட்ரஜனின் சுழற்சி குவாண்டம் எண் J = *1, 3, 5* முதலியன. சாதாரண ஆற்றல் நிலையில் பாரா ஹைட்ரஜனின் சுழற்சி குவாண்டம் எண் J = *0,2,4* முதலியன. சாதாரண வெப்ப நிலையிலுள்ள ஹைட்ரஜனில் ஆர்த்தோஹைட்ரஜனின் அளவு *3*, பாராஹைட்ரஜனின் அளவு *1* என்று கோடுகளின் செறிவிலிருந்து கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ளது. தனி சூன்ய வெப்பநிலையில் எல்லா ஹைட்ரஜனும் பாரா ஹைட்ரஜனாக மாறிவிடுகிறது. D_2, N_2, Cl_2, Br_2 போன்ற மூலக்கூறுகளிலும் இம்மாதிரி சுழற்சிகள் உண்டு.

பயன்கள் :—

(*1*) **பிணைப்பின் பிரிகை ஆற்றல்** (Dissociation Energy) :— ஐயோடினின் பட்டைநிறமாலையில் குறிப்பிட்ட அலைநீளத்திற்குப் பிறகு பட்டைக்கு மாறாகத் **தொடர்நிறமாலை** (Continuous spectrum) கிடைக்கிறது. இந்தக் குறிப்பிட்ட அலைநீளத்தைக் **குவி எல்லை** (Convergence limit) எனக் கூறுவது வழக்கம். **குவி எல்லை அதிர்வெண்** γ_1 என்றால் $E = Nh\gamma_1$. N—என்பது **அவோகாட்ரோ எண்** h-**பிளாங்க் மாறிலி**. E-என்பது **பிரிகை ஆற்றல்.**

(*2*) மூலக்கூறுகளின் உள்ளமைப்பை அறியலாம். சோதனைச் சாலையில் அங்ககு மூலக்கூறுகளைத் தொகுக்கும்போதும் (Synthesise) வினைபுரியும்போதும் செயல்புரிபிரிவுகள் (Functional groups) என்னென்ன இருக்கின்றன என்பதைப் புறச்சிவப்பு

மூலக்கூறு நிற மாலையிலிருந்து அறியலாம். எந்தெந்தச் செயல் புரிபிரிவுக்கு எந்த அலைநீளத்தில் உட்கவர் நிறமாலைக்கோடு கிடைக்கும் என்பதை முன்னதாகவே அவ்விதச் சேர்மங்களிலிருந்து ஒளிப்படம் எடுத்து வைத்திருக்கிறார்கள். இதை ஒப்பிட்டுக் குறிப்பிட்ட செயல்புரிபிரிவு உள்ளதா இல்லையா எனக்கூறப்படும் முறைக்குக் கைரேகை முறை (Finger print) எனப்பெயர்.

(3) அணுக்களின் இடைதூரத்தையும் ஐசோடோப்புகளையும் அறிதல்:—இதற்குச் சுழல்நிறமாலை பயன்படுத்தப்படுகிறது. நிறமாலையில் உட்கவர் (absorption) அதிர்வெண் γ என்றால்

$$\gamma = \frac{hJ}{4\pi^2 I}$$ h—பிளாங்க் மாறிலி. J—சுழல் குவாண்டம் எண்

I—மூலக்கூற்றின் நிலைமத்திருப்புத்திறன் (Moment of inertia).

r - அணுக்களின் இடைதூரம்

$$I = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} r^2$$ m_a, m_b, அணுக்களின் நிறைகள்

இம்முறையில்—C≡C— இடைதூரம் 1·2 A

—C=C— இடைதூரம் 2·33 A

—C—C— இடைதூரம் 1·54 A என அறுதிருக்கின்றனர்.

(4) பிணைப்பின் வலுவுகளை (f)க் கண்டறிதல்:—

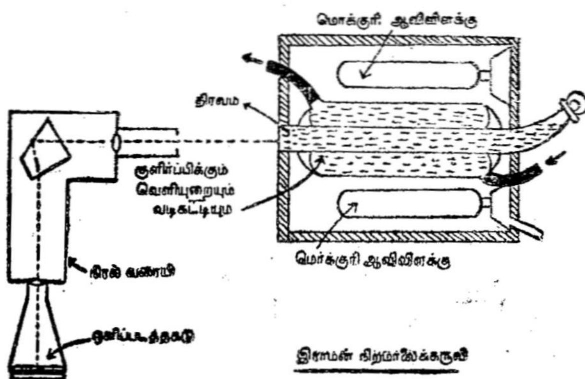
அண்மைப் புறச்சிவப்பு நிறமாலையின் அதிர்வெண் γ-என்று கொள்வோம். இது அலைவு—சுழல் (vibrat on-rotation) நிறமாலையாகும்.

$$2\pi\gamma = \left(\frac{f}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$$ μ-மூலக்கூற்றின் சுருக்க நிறை (reduced mass)

f-இன் மதிப்புக் கூடினால் பிணைப்பின் வலிவு கூடியது எனக் கொள்ளவேண்டும்.

பொருள்	f டைன்/செ.மீ
HF	$9{\cdot}2 \times 10^5$
HCl	$4{\cdot}8 \times 10^5$
HBr	$3{\cdot}9 \times 10^5$
HI	$3{\cdot}0 \times 10^5$

இராமன் நிறமாலை (Raman Spectrum):—*1928*-ஆம் ஆண்டில் இராமன் என்னும் இந்தியவிஞ்ஞானி சிதறிய ஒளியில் படுகதிரில் இல்லாத சில வலுவற்ற வீசுகதிர்களைக் கண்டறிந்தார். **படுகதிர்** (incident ray) ஃபோட்டான்கள் சில மூலக்கூற்றிலுள்ள அணுக்களை இடப்பெயர்ச்சி செய்யத் தம் ஆற்றலை இழக்கின்றன. இதனால் அதன் அதிர்வெண் குறைகிறது. இது போன்ற அதிர்வெண் குறைந்த கோடுகள் **ஸ்டோக்** (Stoke) **கோடுகள்** என அழைக்கப்படுகின்றன. சில ஃபோட்டான்கள் மூலக்கூற்றுடன் மோதும்போது அதன் ஆற்றலைத் தன்னுடன் சேர்த்துத் தன் அதிர்வெண்ணைக் கூட்டிக் கொள்கிறது. இதை **எதிர்ஸ்டோக்** (anti Stoke) **கோடு** என்றழைப்பது வழக்கம்.



படம் 5.8

படுகதிரின் அதிர்வெண்ணுக்கும் சிதறுகதிரின் அதிர்வெண்ணுக்குமுள்ள வேறுபாட்டை 'γ-**ராமன்**' என அழைப்பர்.

இராமன் நிறமாலைக்கு ஆற்றல்வாய்ந்த எந்த ஒளிமூலத்தையும் பயன்படுத்தலாம்.

பயன்கள்

1. ஐசோடோப்புகள் இராமன் கோடுகளைக் கொடுக்கும்போது இரட்டைக் கோடுகளாக விளங்குகின்றன.

2. ஹோமோபோலார் (Homopolar) மூலக்கூறுகள் அதிர்வு நிறமாலையைத் தனியாகக் கொடுக்க முடியாது. இவை எலெக்ட்ரான் பட்டை நிறமாலை (கட்புலன், புறஊதா நிறமாலை) யிலிருந்துதான் கிடைக்கப்பெறலாம். ஆனால் இராமன் நிறமாலை அதிர்வு நிற மாலையைத் தனியாகக் கொடுக்கிறது.

3. இராமன் நிரலுக்கும் எலெக்ட்ரான் பட்டை நிரலுக்கும் (Band spectrum) உள்ள சிறந்த வேறுபாடு யாதெனில் இராமன் விளைவில் சுழற்சி ஏற்படும்போது அதிர்வு ஏற்படாது. அதிர்வு ஏற்படும்போது சுழற்சி ஏற்படாது.

4. CO-வில் மும்மைப் பிணைப்பு உண்டு என்பதை இராமன் நிரமாலை காட்டுகிறது. CN(—C≡N) தொகுதிக்கு இராமன் அலை எண் 2200 செ.மீ$^{-1}$. கார்பன் மானாக்சைடின் இராமன் விளைவு அலை எண் 2155 செ.மீ$^{-1}$.

அங்ககச் சேர்மத்தின் —NO_2 பிரிவும் அடர் நைட்ரிக் அமிலமும் ஒன்று போலவே இராமன் அதிர்வெண்ணைக் கொடுக்கின்றன ஆகையால் அடர் நைட்ரிக் அமிலம் HO—NO_2 என்னும் அமைப்புக் கொண்டது. நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலம்—NO_3 பிரிவின் அதிர் வெண்ணைக் கொடுப்பதால் அது H—NO_3 என்னும் அமைப்புக் கொண்டது என்று உறுதி செய்யப்பட்டது.

வினாக்கள்

1. இருமுனைத் திருப்புத்திறனை எவ்வாறு சோதனை மூலம் கண்டறியலாம்?
2. மூலக்கூறு நிரமாலையைப்பற்றியும் அதன் பயன்களைப்பற்றியும் எழுதுக.
3. குறிப்பு எழுதுக.
   (a) இராமன் நிரமாலை
   (b) டயாகாந்தமும் பாராகாந்தமும்
   (c) தள விளைவு

6. நிலைமை விதி
(Phase Rule)

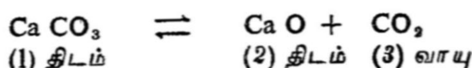
சமச்சீரற்ற சமநிலையில் (Heterogeneous equilibrium) பல சமச் சீருள்ள நிலைமைகள் (Phases) இருக்கின்றன. இவைகள் சமநிலையில் இருப்பதற்கு வேண்டிய கட்டுப்பாடுகள் யாவை என்பதை இவ்விதி விளக்குகிறது. இவ்விதியை முதலில் **வில்லார்டு கிப்ஸ்** (J. Willard Gibbs) என்பவர் வெளியிட்டார். இவ்விதியிற் பயன்படுத்தப்படும் சில சொற்களின் விளக்கங் களாவன :

நிலைமை (phase-P) : இவை வரம்புகள் (boundaries) உள்ளவை இது எளிதாக வடிகட்டல், கையாற் பொறுக்குதல், படிதல் (Sedimentation) முதலிய முறைகளாற் பிரிக்கக்கூடியது. எ-டு: பனிக்கட்டி, நீர், நீராவி ஆகியவை மூன்றும் மூன்று நிலைமைகளாம்.

கூறு எண் (number of components-C) : வேறொன்றின் தொடர்பல்லாது தாமாக (independent) மாறக்கூடியதும் (variable) சமநிலை அமைப்பிலுள்ள ஒவ்வொரு நிலைமையின் இயைபை (composition)யும் சமன்பாட்டின் உதவியால் சரிவர உணர்த்தப் போதுமான கூறுகளின் குறைந்த எண்ணிக்கை **'கூறுகள் எண்'** எனக் கூறப்படுகிறது.

எ-டு (a) நீர், நீராவி, பனிக்கட்டி மூன்றும் சமநிலையில் இருப்பதாகக்கொள்வோம். இவற்றுள் ஒவ்வொன்றும் ஒரு நிலைமை. மொத்தம் மூன்று நிலைகள் உள. இவைகளுள் ஒவ்வொன்றின் இயைபையும் H_2O என்னுங் கூறுகொண்டு உணர்த்தி விடலாம். ஆகையால் இவ்வமைப்பின் கூறு எண்-ஒன்று.

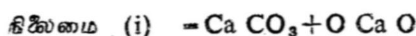
(b) கால்சியம் கார்பனேட்டு ($CaCO_3$), கால்சியம் ஆக்சைடு, கார்பன்டை ஆக்சைடு ஆகியவற்றுடன் சமநிலையில் இருக்கிறது இதில் மூன்று நிலைமைகள் (CO_2, CaO, $CaCO_3$) இருக்கின்றன.



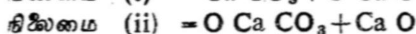
$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

(1) திடம் (2) திடம் (3) வாயு

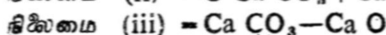
ஒவ்வொரு நிலைமையின் இயைபையும் ஏதாவது இரண்டு கூறு களாற் காட்டலாம். $CaCO_3$, CaO என்னுங் கூறுகளை எடுத்துக் கொள்வோம்.



நிலைமை (i) $= CaCO_3 + O\ CaO$



நிலைமை (ii) $= O\ CaCO_3 + CaO$



நிலைமை (iii) $= CaCO_3 - CaO$

இவ்வமைப்பின் கூறு எண் இரண்டு.

கட்டின்மை எண் (Degrees of Freedom—F)

சமநிலையின் மாறுபடும் தன்மைகளாவன (factors): வெப்ப நிலை அழுத்தம், நிலைமையின் அடர்வு ஆகியனவாம். ஓர் அமைப்பைச் சரிவர வலியுறுத்த இம்மூன்று தன்மைகளையும் வரையறுத்துக்கூற வேண்டும். இத்தன்மைகளுட் சில ஒன்றை யொன்று சார்ந்ததாக (depend) இருக்கும். காட்டாக, நீரும் அதன் ஆவியும் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் சமநிலையில் இருப்ப தாக எடுத்துக் கொள்வோம். ஆவியழுத்தம் வெப்பநிலையைச் சார்ந்தது. நீரின் அடர்வு மாறக்கூடியதன்று. ஆகையால் இந்த அமைப்பின் கட்டின்மை எண் ஒன்று ஆகும்.

நிலைமை விதியை வருவித்தல் :

ஒரு சமநிலையிலுள்ள அமைப்பில் P-நிலைமைகளும் C-கூறு எண்களும் இருக்கின்றன. அதன் கட்டின்மை எண் F.

ஒவ்வொரு நிலைமையின் இயைபையும் குறிக்கக் குறைந்தது C—1 கூறு எண்கள் வேண்டும். மீதி இருக்கும் கூற்றின் அடர்வை வேறுபாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம். P-நிலைமைக்கும் மொத்த அடர்வு மாறுபாடுகள் (Variables) (C—1) P. இத்துடன் மாறுபாடு களான வெப்பநிலையையும் அழுத்தத்தையும் சேர்த்தால் மொத்த மாறுபாடுகள் $= P(C-1)+2$.

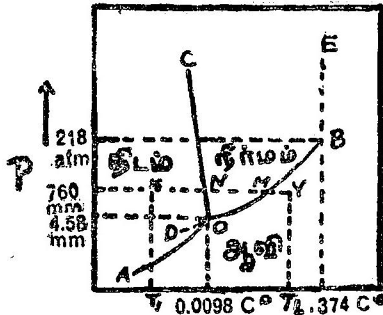
வெப்ப இயக்க இயலின்படி (Thermodynamics) ஒரு நிலைமை யிலுள்ள கூற்றின் கட்டில்லா ஆற்றல் (free energy) வெப்பநிலை, அழுத்தம், அடர்வு முதலிய மூன்றையும் சார்ந்தது. மேலும் ஒரு அமைப்பிலுள்ள வெவ்வேறு நிலைமைகள் சமநிலையில் இருக்க வேண்டுமானால் ஒரு நிலைமையிலுள்ள ஒரு மோல் கூற்றின் கட்டில்லா ஆற்றல் மற்றொரு நிலைமையிலுள்ள அதே கூற்றின் மோலார் கட்டில்லா ஆற்றலுக்குச் சமமாக இருத்தல்வேண்டும். ஆகையால் P-நிலைமைக்கு (P—1) சமன்பாடு. C கூறுகளுக்கு

C (P—1) சமன்பாடுகள் உண்டு. இவைகளை 'வரையறுக்கப்பட்ட மாறுபாடுகள்' (Defined variables) எனக்கூறுவது வழக்கம்.

∴ F = மொத்த மாறுபாடுகள் — வரையறுக்கப்பட்ட வேறுபாடுகள்
= [P (C—1)+2]—[C (P—1)]
கட்டின்மை எண் (F) = C—P+2

ஒருகூறுகொண்ட அமைப்புக்கள் (One component Systems)
(1) நீர் அமைப்பு (Water System)

பனிக்கட்டி, நீர், நீராவி இவை மூன்று நிலைமைகளும் குறிப்பிட்ட வெப்ப, அழுத்த நிலைகளில் சமநிலையில் இருக்கின்றன. இவை படம் 6.1றில் காட்டப் பட்டிருக்கின்றன. படம் அளவு கோலின் (Scale) படி இல்லை.



சாதாரண அழுத்தத்தில் நீரின் நிலைமை
படம் 6.1

(அ) படத்தில் கோடுகளுக்கு உட்பட்ட ஒவ்வொரு பரப்பும் ஒரு நிலைமையைக் காட்டுகிறது. அங்கு

F = C—P+2 = 1—1+2 = 2

கட்டின்மை எண் இரண்டாக இருப்பதால் இந்த நிலைமையிலுள்ள ஒரு புள்ளியை நிர்ணயிக்க வெப்பநிலை, அழுத்தம் என இரண்டினையும் குறிப்பிட வேண்டும். படத்தில் திட, திரவ, வாயு என்னும் மூன்று நிலைகளைக் காட்ட மூன்று பரப்புக்கள் உள. ஒவ்வொன்றிலும் கட்டின்மை எண் இரண்டு ஆகும்.

(ஆ) படத்தில் மூன்று கோடுகள் உள. ஒவ்வொரு கோடும் இரண்டு நிலைமைகள் சந்திக்கும் வரம்பு (boundary) ஆகும். இந்தக் கோட்டிலுள்ள எந்தப் புள்ளிக்கும் கட்டின்மை எண் ஒன்று. அதாவது அப்புள்ளியை நிர்ணயிக்க வெப்பநிலை அல்லது அழுத்தத்தைக்குறிப்பிட்டால் போதும்.

F = C—P+2 = 1—2+2 = 1

(இ) O என்னுமிடத்தில் மூன்று கோடுகளும் சேருகின்றன. மூன்று நிலைமைகளும் சமநிலையில் ஒருங்கே இருக்கின்றன. 'O'வை மும்மைநிலை (Triple point) என்பர்.

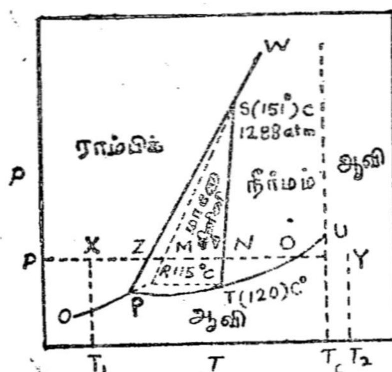
F = C—P+2 = 1—3+2 = 0.

இதன் வெப்பநிலையையும் அழுத்தத்தையும் மாற்றமுடியாது. இதன் கட்டின்மை எண் பூஜ்யம்.

OD என்பது நீருக்கும் நீராவிக்குமுள்ள சிற்றுறுதிச் சமநிலையை (metastable equilibrium) உணர்த்துகிறது.

பிரிட்ஜ்மன் (Bridgeman) என்பவர் உயர் அழுத்தத்தில் ஆய்வு நடத்தியதில் சாதாரணப் பனிக்கட்டியைத் தவிர மேலும் ஆறு பனிக்கட்டிகள் இருக்கின்றன என்றும் இவையாவும் சாதாரணப் பனிக்கட்டியைவிட அடர்த்தி மிகுந்துள்ளவை என்றும் கண்டறிந்தார்.

(2) சல்ஃபர் அமைப்பு (Sulphur System):—சல்ஃபரின் இரண்டு படிக உருவங்கள் ராம்பிக் (Rhombic) கும் மானோகிளினிக்கும் (Monoclinic) ஆகும். இந்த அமைப்பு ஒருகூறு கொண்ட அமைப்பேயாகும்.



சல்ஃபரின் நிலைமை படம்

படம் 6.2

(a) படம் 6.2ல் காட்டியபடி இந்த அமைப்பில் இரு திட நிலைமைகளும் ஒரு நீர்ம நிலைமையும் ஒரு ஆவி நிலைமையும் ஆக மொத்தம் நான்கு நிலைமைகள் உள. ஒவ்வொரு நிலைமையும் படத்திற் காட்டியபடி ஒரு பரப்பில் இருக்கிறது. இங்கு $F=C-P+2=1-1+2=2$. அதாவது கட்டின்மை எண் இரண்டாகும்.

(b) ஆறு கோடுகள் உள. ஒவ்வொரு கோட்டிலும் இரண்டு நிலைமைகள் சமநிலையில் இருக்கின்றன. இக்கோட்டிலுள்ள ஒரு புள்ளியின் கட்டின்மை எண் ஒன்று ஆகும்.

$$F=C-P+2=1-2+2=1$$

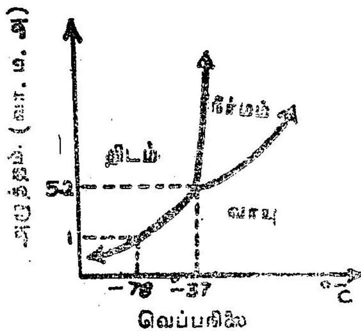
இக்கோடுகளைத் தவிர மூன்று புள்ளிக்கோடுகள் R-என்னும் இடத்தில் சந்திக்கின்றன. புள்ளிக்கோடுகள் சிற்றுறுதிச் சமநிலைகளைக் காட்டுகின்றன. PS என்னுங்கோடு ராம்பிக் சல்ஃபர் மானோகிளினிக் சல்ஃபராக மாறும் இடைநிலை வெப்பநிலை (Transition temperature) எப்படி அழுத்தத்திற்குத் தகுந்தாற் போல் மாறுகிறது. என்பதைக் காட்டுகிறது. TS-என்னுங் கோடு மானோகிளினிக் சல்ஃபரின் உருகுநிலை அழுத்தத்தோடு மாறு

வதைக் காட்டுகிறது. PT என்னுங்கோடு மானோக்ளினிக் சல்ஃபரின் பதங்கயாதல் (Sublimation) கோடு. நீர் அமைப்பு (படம் 6-1) உருகுநிலைக் கோடான OC-க்கு எதிரில் TC என்னும் உருகுநிலைக்கோடு சாய்வதைக் காண்க. இதனால் அழுத்தம் கூடினால் சல்பர் உருகுநிலை கூடுகிறது பனிக்கட்டியின் உருகுநிலை குறைகிறது என்பது தெரிகிறது.

(c) சல்பர் அமைப்பில் நான்கு மும்மைநிலைகள் P, T, S, R இருக்கின்றன. ஒவ்வொன்றிலும் கட்டின்மை எண் பூஜ்யம். $F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$. P-யை இடைநிலை வெப்பநிலையென்றும் T-யை மானோக்ளினிக் உருகுநிலை என்றும் S-ராம்பிக் உருகுநிலையென்றும் R என்பது சிற்றுறுதி மும்மைநிலையென்றும் கூறுவர்.

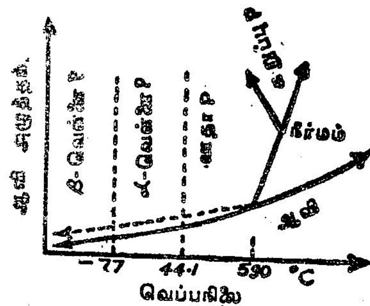
3. கார்பன்-டை-ஆக்சைடு அமைப்பு (படம் 6-3)

4. பாஸ்பரஸ் அமைப்பு (படம் 6-4)



கார்பன்டை-ஆக்சைடின் நிலைமை வரை படம்

படம் 6·3



பாஸ்பரசின் நிலைமை வரை படம்

படம் 6·4

இருகூறு கொண்ட அமைப்புகள் (Two components System)

1. திடம்-வாயு அமைப்பு;— கால்சியம் கார்பனேட்டின் பிரிகை ஒரு எடுத்துக்காட்டு.

$CaCO_3$ (திடம்) = CaO (திடம்) + CO_2 (வாயு) ஒவ்வொரு திடப் பொருளும் ஒரு நிலைமையாகும். இந்த அமைப்பில் மூன்று நிலைமைகள் உள. கூறு எண் 2. கட்டின்மை எண் (F) = 1.

$$F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1.$$

அழுத்தத்தையோ வெப்பநிலையையோ வரையறுத்தால் போதுமானது $CaCO_3$-ன் ஆவியழுத்தம் மிகக்குறைவு. CaO-வின்

ஆவி அழுத்தமும் மிகக்குறைவு. இவைகளை மாறிலிகளாகக் கொண்டால் மாறக்கூடியது CO_2-ன் அழுத்தம் ஒன்றுதான். இதைநிர்ணயிக்க வெப்பநிலையை வரையறுத்தால் போதுமானது. ஒரு வெப்ப நிலைக்கு ஒரு CO_2 அழுத்தந்தானிருக்கும். அதுவே சமநிலையின் மாறிலியைக் குறிப்பதாகும். இதே முடிவை நிறை தாக்க விதி (Law of mass action)யின் வாயிலாகவும் கண்டோம்.

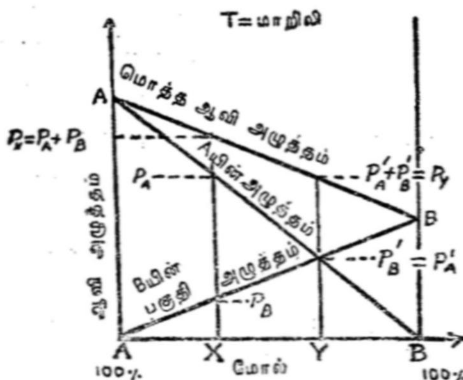
(2) நீர்ம-நீர்ம அமைப்பு (Liquid-Liquid System) :- இரண்டு நீர்மங்களைச் சேர்த்தால் முற்றிலும் கரையும் தன்மையதாக இருக்கலாம். அல்லது ஒன்றிலொன்று கரையாத் தன்மையதாக விருக்கலாம். அல்லது பகுதிக் (Partial) கரைசலுள்ளவைகளா கவும் இருக்கலாம்.

(அ) முற்றிலும் கரையும் தன்மையுடைய இரட்டை நீர் மங்கள் :— இரு நீர்மங்கள் மின் முனைப்பு உள்ளவைகளாக இருப் பினும் (நீர், ஈதைல் ஆல்ககால்) மின்முனைப்பு அற்றவைகளாக இருப்பினும் (பென்சீன், டாலுவீன்) முழுவதும் கரையும். இது போலக் கரையும் இரட்டைகளில் சில இரட்டை நீர்மங்கள் ராவல்ட் விதிப்படி நடக்கும். இவைகளை இலட்சியக் கரைசல் என்பர். சில இரட்டைகள் ராவல்ட் விதிப்படி நடக்காது.

ராவல்ட் விதி $P = P_A + P_B = P_A^{\circ} N_A + P_B^{\circ} N_B$. P-மொத்த ஆவி யழுத்தம். P_A – A நீர்மத்தின் பகுதியழுத்தம்.

P_B = B - நீர்மத்தின் பகுதியழுத்தம்
N_A – A-யின் மோலார் பின்னம்
N_B – B-யின் மோலார் பின்னம்

கொடுத்த வெப்பநிலையில் P_A°, P_B° கூறுகளின் தனி ஆவி யழுத்தம்.

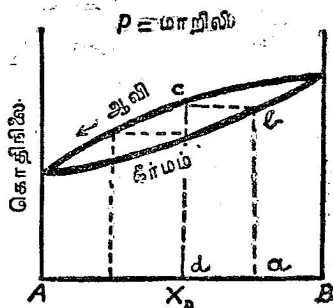


—ராவல்ட் விதியை கீழ்படியும் இலட்சிய கரைசல்கள்
படம் 65

இலட்சியக்கரைசல்களாக ராவல்ட் விதிப்படி நடக்கும் இரட்டை நீர்மங்களாவன : பென்சீன்-டாலுவீன், நீர்-மிதைல் ஆல்ககால் முதலியன. இவ்வமைப்பில் இரு நிலைமைகள் உள.

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

அவையாவன ; நீர்ம நிலைமையும் வாயு(ஆவி) நிலைமையும் வரைகோடு வரைய ஒரு கட்டின்மை எண் இருக்க வேண்டும். F=2 ஆதலால் ஒன்றை மாருமல் வைத்துக்கொள்ள வேண்டும். அழுத்தத்தை மாருமல் வைத்துக்கொண்டு வரையும் வரை படத்துக்குக் 'கொதி நிலை வரை படம்' (படம் 6-6) எனப் பெயர். வெப்பநிலையை மாருமல் வைத்துக் கொண்டு அழுத்தத்தை மட்டும் மாறச்செய்து வரையும் கோட்டிற்கு ' ஆவியழுத்தக் கோடு ' (படம் 6-5) எனப்பெயர்.



இலட்சியக்கரைசல்கள்.

படம் 6 6

கோனவாலஃப் (Konowaloff) விதிப்படி கொதிநிலை வரைகோடு இரண்டு வளைகோடுகளாலானது. மேல் வளைகோட்டிற்கு 'ஆவிக் கோடு' என்றும் கீழ்வளைகோட்டிற்கு 'நீர்மக் கோடு' என்றும் பெயர். இவைகளைச் 'சேர்கோடு' (Tie line) என்பர்.

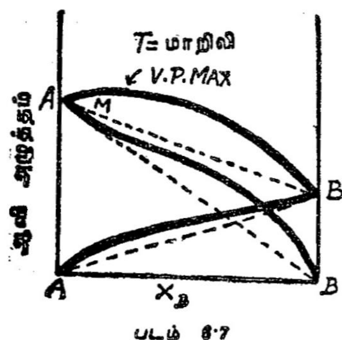
a என்னுங் கரைசலை வெப்பப்படுத்தினல் b என்னுங் கொதிநிலையை அடையும். b-யுடன் சமநிலையிலிருக்கும் ஆவி C-யாகும். இதன் இயைபு d-யாகும். ஆவி பிரியப்பிரிய கசடு(residue)களில் B-யின் பங்கு கூடுகிறது. ஆவியில் A-ன் பங்கு கூடியது. d-ஐத் திருப்பித் திருப்பிக் காய்ச்சி வடித்து A-யை மாத்திரம் கடைசியில் ஆவியாகப் பெறலாம். அதேபோல் கசடுகளைப் பலதடவை காய்ச்சி வடித்தால் கடைசியில் தங்கும் கசடு தனி B-யாக இருக்கும்.

குறிப்பு;—படத்தில் A, B என்னும் முனைகள் தனி A (100%) யையும் தனி B (100%)யையும் காட்டுகிறது. A-யின் அருகே இருக்கும் புள்ளியில் Aயின் சதவீதம் மிகுந்தது. அதேபோல் B.

2. கீழ்மட்டக் கொதிநிலை (Minimum Boiling point) உடைய அமைப்புக்கள் :

இரு நீர்மங்கள் மின்முனைப்பில் அல்லது உள்ளழுத்தத்தில் வேறுபாடு கொண்டவைகளாக இருப்பினும் மூலக்கூறுத்

தன்மையில் [பிரிகை அல்லது இணக்கம் (association)] வேறுபட்டிருந்தாலும் ராவல்ட் விதியிலிருந்து விலகி மிகுந்த ஆவி அழுத்தத்தைக் கொடுக்கின்றன. இதற்கு 'நேர் விலகல்' (positive deviation) எனப்பெயர். இது போன்ற இரட்டைகள் ஈதைல் ஆல்ககால் - நீர், ஈதைல் ஆல்ககால் - பென்சீன், நீர் - பிரிடின், ஈதைல் அசெடேட் - நீர் முதலியவை.

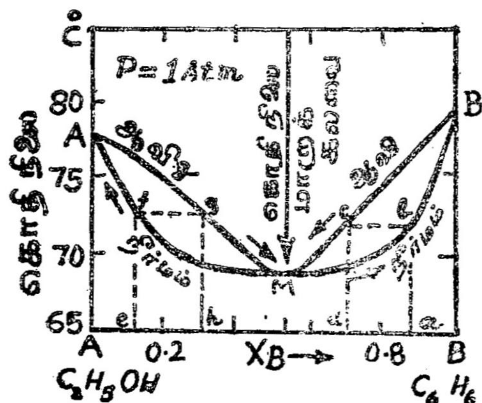


படம் 6·7

ஆவியமுத்த வரைபடமான 6-7ல் புள்ளிக்கோடுகள் இலட்சிய நிலைமையைக் குறிக்கின்றன. Mஎன்னும் இடத்தில் இரட்டைச் சேர்மத்தின் நேர்விலகலை நோக்கவும்.

கொதிநிலை வரைகோடான படம் 6-8ல் கீழ்மட்டக் கொதிநிலை இருக்கிறது. ஆவியமுத்தம் மேல்மட்டமாக (Maximum) இருப்பதால் தலைகீழாகக் கொதிநிலை இருக்கிறது.

கொதிநிலை வரைகோடு இரண்டு கோடுகளால் ஆனது. மேலிருப்பது ஆவிக்கோடு; கீழிருப்பது நீர்மக்கோடு. இவையிரண்டும் M-என்னும் புள்ளியிற் சந்திக்கின்றன. இதனால் M-ல்



படம் 6·8

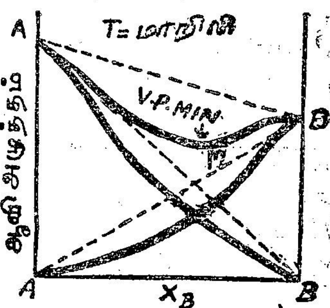
ஆவியின் இயைபும் கரைசலின் இயைபும் ஒன்றாகவுள்ளது. தனி நீர்மத்தைப்போல் நடந்துகொள்கிறது. இதைக் 'கொதிநிலைமாறு கலவை' (azeotropic mixture) என்பர்.

படம் 6-8ல் a-என்னும் இயைபுள்ள கரைசலை எடுத்துக் கொண்டு வெப்பநிலையைக் கூட்டினால் b-என்னும் கொதிநிலையை அடைகிறது. அப்பொழுது அதன் ஆவியின் இயைபு c-யாகும். இதைக் குளிரவைத்துத் திருப்பித் திருப்பிக் காய்ச்சிக் கடைசியாக ஆவியில் M-ஐப் பெறலாம். ஆவியின் இயைபு மாறாது. கசட்டினைத் திருப்பிக் காய்ச்சி வடித்துச் சிறிதளவு தனி B-யைப் பெறலாம்.

இதைப் போலவே M-க்கு இடதுபுறத்தில் C-என்னுங் கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு காய்ச்சி வடித்தால் f-என்னுங் கொதிநிலையில் h-என்னும் இயைபுள்ள ஆவியைக் கொடுக்கிறது. இதைத் திருப்பிக் காய்ச்சி வடித்து ஆவியில் M-ஐப் பெறலாம். M-ஐக் காய்ச்சி வடித்தால் இயைபு மாறாது. கசட்டினைத் திருப்பிக் காய்ச்சி வடித்துத் தனி A-யைப் பெறலாம்.

3. **மேல்மட்டக் கொதிநிலை (Maximum Boiling point) யுடைய அமைப்புக்கள் :**

இரு நீர்மங்கள் தங்களுக்குள் நிலையற்ற சேர்மங்களை உருவாக்கு வதால் இவைகளின் ஆவியழுத்தம் ராவல்ட் விதியிலிருந்து விலகி எதிர்விலகலால் (negative deviation) குறைந்த ஆவியழுத்தத்தைக் கொடுக்கின்றன. காட்டு: ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம்-நீர், நைட்ரிக் அமிலம்-நீர், அசெடோன்-குளோரோஃபார்ம், பிரிடீன்-ஃபார்மிக் அமிலம்.

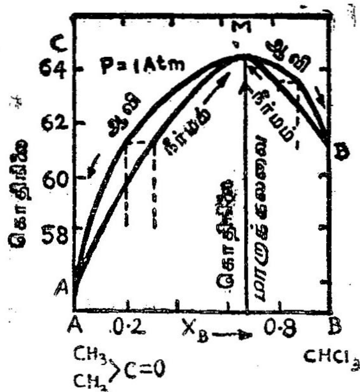


படம் 6.9

ஆவியழுத்த வரைபடமான 6-9ல் புள்ளிக்கோடுகள் இலட்சிய நிலைமையைக் குறிக்கிறது. M-என்னும் இடத்தில் இரட்டை நீர்மத்தின் எதிர்விலகலை நோக்குக.

கொதிநிலை வரைகோட்டில் (படம் 6-10) M கொதிநிலை மாறாக் கலவையைக் காட்டுகிறது. இவ்விடத்தில் ஆவியின் இயைபும் கரைசலின் இயைபும் ஒன்றாகவுளது. எடுத்துக்கொண்ட இரட்டைக் கலவை M-க்கு வலப்புறம் இருந்தால் ஆவியில் B கூற்றின் பங்கு கூடியதாக இருக்கிறது. திருப்பிக் காய்ச்சி வடித்தால் ஆவியில் தனி B-யைப் பெறலாம். கசட்டினைக் காய்ச்சி வடித்தால் கடைசியில் கசடாகத் தங்குவது M-ன் இயைபைக் கொண்டு இருக்கும். எடுத்துக்கொண்ட இரட்டைக்கலவை

M-க்கு இடதுபுறமிருந்து அதைக் காய்ச்சினால் ஆவி A-க்கூறினை மிகுதியாகப் பெற்றிருக்கும். திருப்பிக்காய்ச்சி வடித்து ஆவியில் தனி A-யைப் பெறலாம். கசட்டினைத் திருப்பிக்காய்ச்சி வடித்துக் கடைசியில் M-ஐப் பெறலாம்.



படம் 6.10

கொதிநிலை மாறாக் கலவை Azeotropic mixture):

மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள கீழ்மட்டக் கொதிநிலை, மேல் மட்டக் கொதிநிலை என்னும் இரு படங்களில் M-என்று குறிக்கப் பட்டுள்ளது கொதிநிலை மாறாக் கலவையாகும். அழுத்தத்திற்குத் தகுந்தாற்போல இந்தக் கலவையின் இயைபு மாறும். கொதிநிலையும் அழுத்தத்துக்கு ஏற்ற வாறு மாறும். சிறந்த கொதிநிலை மாறாக் கலவைகள்.

கீழ்மட்டக் கொதிநிலை அமைப்புகள்:

A	B	மாறாக் கலவையின் கொதிநிலை	A-யின் சதவீதம்
ஈதைல் ஆல்ககால்	பென்சீன்	68.2°C	32.4
ஈதைல் ஆல்ககால்	நீர்	78.17°C	96.0
பிரிடீன்	நீர்	92.6°C	57
ஈதைல் அசெடேட்	நீர்	70.4°C	93·8

மேல்மட்டக் கொதிநிலை அமைப்பு:

A	B	மாறாக் கலவையின் கொதிநிலை	Aயின் சதவீதம்
ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம்	நீர்	108 6°C	20·22
நைட்ரிக் அமிலம்	நீர்	120 5°C	68·0
அசெடோன்	குளோரோஃபார்ம்	64 4	21 5

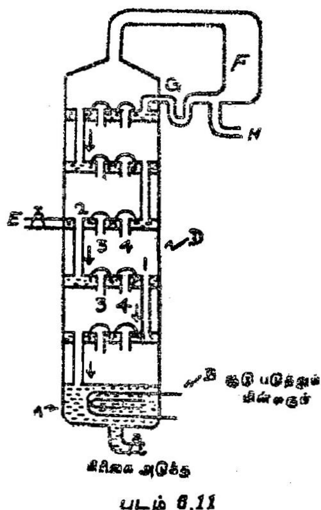
கொதிநிலை மாறாக் கலவையின் கூறுகளைப் பிரித்தல்:

கூறுகளில் ஒன்று நீரிற் கரையுமானால் அதை மட்டும் நீரால் நீக்கிவிடலாம். ஈதைல் ஆல்ககால்-பென்சீன் கலவையில் ஈதைல்

ஆல்ககால் நீரிற் கரையும். அதை நீரிற் கரைத்து நீக்கலாம். ஈதைல் ஆல்ககால்-நீர்க்கலவையில் நீரை Ca, CaO, CaC_2 முதலியனவைகளினூற் சிதைத்து நீக்கலாம். ஈதைல் ஆல்ககால் (18·5%)—பென்சீன் (74·1%)—நீர் (7·4%) என்னும் மும்மை (tertiary) கொதிநிலை மாருக்கலவை இருக்கிறது. இதன் கொதிநிலை 64°C. இதைப் பயன்படுத்தியும் நீரை நீக்கலாம்.

பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் :

இதில் 'பிரிகை அடுக்கு' (fractionating column) என்பதைப் பயன்படுத்துகிறோம். (படம் 6-11ஐப் பார்க்க) இதிற் பல தட்டுகள் இருக்கின்றன. இத்தட்டின் மேல் ஆவி நீர்மமாகப் படியும். உச்சியிற் செல்லும் வாயுவைக் குளிர விட்டு நீர்மமாகப் பிரிக்கலாம். இது எளிதாக ஆவியாகும் கூறு ஆகும். எளிதாக ஆவியாகாத கூறு தட்டினூற் குளிரடைந்து கீழே பிரிகை அடுக்கின் அடியிற் சேரும். தட்டுக்களின் எண்ணிக்கை கூடக் கூட பிரிகையின் திறனும் கூடும்.



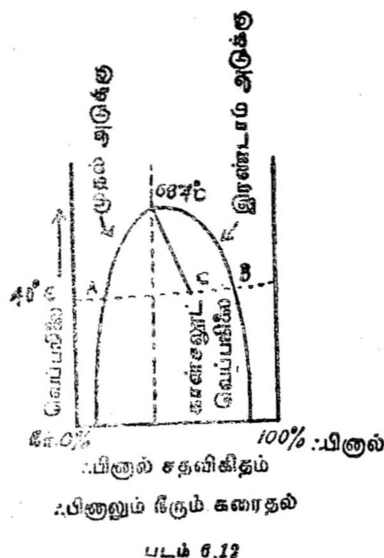
படம் 6.11

பகுதிக் கரைசலுள்ள இரட்டை நீர்மங்கள் (Partially miscible liquids): அறை வெப்பநிலையில் சிறிது பீனூலை (Phenol) நீரில் விட்டுக் கலக்கினூல் ஒரு படித்தான (homogeneous) கரைசலுண்டாகும். பீனூலின் அளவைக் கூட்டினூல் இரண்டு கரைசல் அடுக்குகள் (layers) உண்டாகும். கீழடுக்கிற் சிறிது நீர் மிகுந்த அளவு பீனூலில் கரைந்திருக்கிறது. மேலடுக்கிற் சிறிதளவு பீனல் மிகுந்த அளவு நீரில் கரைந்திருக்கிறது. பீனூலின் அளவை மேலும் கூட்டினூல் ஒரு படித்தான கரைசல் மறுபடியும் உண்டாகிறது. இதைப் 'பீனூலில் நீர்' என்பர்.

இரண்டு கரைசலடுக்குகள் இருக்குமாயின் சேர்க்கப்பட்ட கூறுகளின் அளவு எவ்வாறிருப்பினும் ஒவ்வொரு அடுக்கின் இயைபும் (கொடுக்கப்பட்ட வெப்பநிலையில்) மாருமலிருக்கும். வெப்பநிலை மாறினூல் மட்டுமே அடுக்கின் இயைபும் மாறும்.

40°C வெப்பநிலையில் ஒரு கிடைமட்டக்கோடு வரைந்தால் A, B என்னும் இரு புள்ளிகளில் வரைகோட்டை வெட்டுகிறது. இவையிரண்டும் இரு கரைசலடுக்குகளைக் குறிக்கின்றன. A-யில்

நீர் மிகுதி. B-யில் பீனல் மிகுதி. AB கோட்டின் நடுவில் ஏதாவது ஒரு இயைபு C-யை எடுத்துக்கொண்டால் அது A,B என்னும் இயைபுகளையுடைய இரு கரைசலடுக்குகளாகப் பிரியும். தலைகீழ்க் கோப்பைவடிவுள்ள வரைகோட்டிற்கு வெளியில் இரு கூறுகளும் முற்றிலும் கரைந்து ஒரு படித்தான கரைசலைக் கொடுக்கின்றன. வரைகோட்டிற்குள் இரு கரைசலடுக்குகளிருக்கின்றன. மேல்மட்ட (Maximum) வெப்பநிலை 65·8°C (1 வா.ம.அ) ஆகும். இந்த வெப்பநிலைக்கு மேல் எல்லாவிகிதத்திலும் இரண்டு நீர்மங்களும் கரைகின்றன. அதாவது ஒரு படித்தான கரைசலாகிறது. இதற்கு 'கன்சல்யூட் வெப்பநிலை' (Consolute temperature) அல்லது 'நிலைமாறு கரைசல் வெப்பநிலை' (Critical solution temperature) எனப்பெயர்.

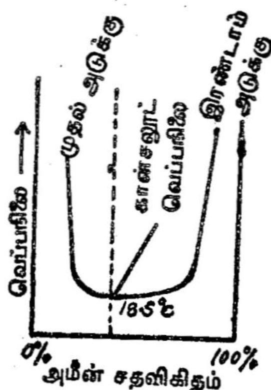


பீனலும் நீரும் கரைதல்

படம் 6.12

சில இரட்டை நீர்மங்கள் கீழ்மட்ட (Minimum)க் கரைசல் வெப்ப நிலையை கொடுக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, டிரைஈதைல் அமீனும் (Triethyl-amine) நீரும் 18·6°C வெப்பநிலைக்குக் கீழ் (படம் 6-13) எல்லா விகிதத்திலும் கரைகின்றன.

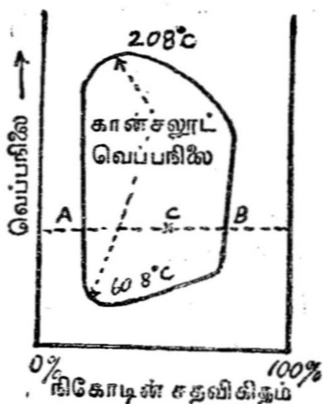
மேல்மட்டக் கரைசல் வெப்பநிலையையும் கீழ்மட்டக் கரைசல் வெப்பநிலையையும் கொடுப்பது நிகோடீன் (Nicotine) நீர் அமைப்பாகும். மேல்மட்டக்கரைசல் வெப்பநிலை 208° (68% நீர்) கீழ்மட்டக் கரைசல் வெப்பநிலை 60·8° (71% நீர்). வெளி அழுத்தத்தைக் கூட்டினால் இவ்விரு



டிரை ஈதைல் அமீனும் நீரும் கரைதல்

படம் 6.13

'கன்சல்யூட் வெப்பநிலை'களும் ஒன்றையொன்று நெருங்கி ஒரே புள்ளியாகிவிடுகின்றன. இவ் வெப்ப நிலையில் நிக்கோட்டினும் நீரும் எல்லாவிகிதத்திலும் கரையும். கோட்டின் வரம்பிற்குட்பட்ட பரப்பில் இரு நீர்மங்களும் இரு கரைசலடுக்குகளைக் கொடுக்கின்றன. (படம் 6-14). C என்னும் இயைபு A, B என்னும் அடுக்குகளைக் கொடுக்கிறது. கோட்டிற்கு வெளியில் இரு கூறுகளும் எல்லா விகிதத்திலும் கரையும்.



நிகோடின் சதவிகிதம்
நிகோடினும் நீரும் கரைதல்

படம் 6·14

முற்றிலும் கரையாத நீர்ம இரட்டைகள்-நீராவியாற் காய்ச்சி வடித்தல் (Steam distillation) :— முற்றிலும் கரையாத நீர்ம இரட்டையில் ஒரு கூற்றின் குணம் மற்றொன்றினைச் சார்ந்திராது. குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் இவ்விரட்டையின் ஆவியமுத்தம் இரண்டு கூறுகளின் ஆவியமுத்தங்களின் கூட்டுத்தொகையாகும். இது ஒவ்வொரு கூற்றின் அளவையும் பொருத்திராது.

மொத்த ஆவியமுத்தம் வா. ம. அ. வுக்குச் சமமாகும்போது கரைசல் கொதிக்கிறது. கொதிநிலையில்

$$\text{வா.ம.அ} = P_1 + P_2$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{\frac{W_1}{M_1}}{\frac{W_2}{M_2}}$$

P_1, P_2 — கூறுகளின் பகுதியமுத்தங்கள்

N_1, N_2 — ஆவியில் கூறுகளின் மோலார் பின்னங்கள்

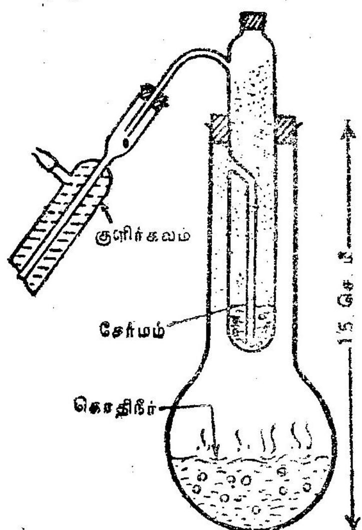
M_1, M_2—மூலக்கூறு எடைகள்

W_1, W_2—ஆவியில் கூறுகளின் நிறைகள்

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{M_1 P_1}{M_2 P_2}$$

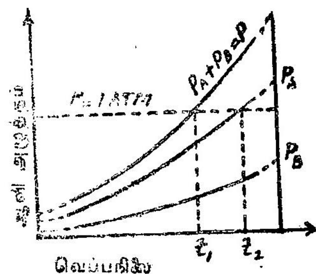
நீராவியாற் காய்ச்சி வடித்தலில் வடித்த கூறின் நிறை அதன் மூலக்கூறு எடையையும் ஆவியமுத்தத்தையும் பொறுத்திருக்கிறது. ஒரு கூறு எப்பொழுதும் நீராகவேயிருக்கும். மற்றொரு கூறு மாறும். மற்றொரு கூறு நைட்ரோ பென்சீன் அல்லது அனிலீனாக இருக்கலாம்.

நீராவியாற் காய்ச்சி வடித்தல் முறையைச் சோதனைச் சாலையிலும் வணிகமுறையிலும் மிகக் கூடிய கொதிநிலையுள்ள அங்ககச் சேர்மங்களையும் கொதிநிலையிற் சிதையும் அங்ககச்சேர்மங்களையும் பிரித்து எடுக்கப்பயன்படுத்துகிறார்கள். படம் 6-16ல் காட்டியபடி



சிற்றளவு நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தல்

படம் 6·15



முற்றிலும் கரையாத நீர்ம இரட்டைகள்

படம் 6·16

t_1 என்னும் இடத்தில் இரு கூறுகளும் சேர்ந்து வா. ம. அ. வைக் கொடுக்கின்றன. இது நீராவி காய்ச்சிவடித்தலின் கொதிநிலையாகும். t_2 என்பது நீரின் கொதிநிலை. மற்றொரு கூற்றின் கொதிநிலை (P_B வா.ம.அ. அடையும்போது) படத்திற்கு வெளியில் இருக்கிறது. இது மிகவும் கூடியது.

கணக்கு:- நைட்ரோ பென்சீனும் நீரும் 99°C காய்ச்சிவடித்தல் முறையிற் கொதிக்கின்றன. அந்த வெப்ப நிலையில் நீரின் ஆவியழுத்தம் 734மி.மீ. நைட்ரோ பென்சீனின் ஆவியழுத்தம் 26 மி.மீ. வடியும் பொழுது ஆவியில் நீருக்கும் நைட்ரோ பென்சீனுக்குமுள்ள நிறைவிகிதம் யாது?

$$\frac{W_1}{W_2}=\frac{M_1\,P_1}{M_2\,P_2}=\frac{18\times 734}{123\times 26}\approx 4$$

1. ஹென்ரி விதி (Henry's law)

இவ்விதி ஒரு நீர்மத்தில் வாயு கரையும்போது அழுத்தத்தின் சார்பை வரையறுக்கிறது.

வெப்ப நிலை மாறாதபோது குறிப்பிட்ட கன அளவுள்ள நீர்மத்தில் கரையும் வாயுவின் நிறை அக் கரைசலுக்கு சமநிலையி லிருக்கும் வாயுவின் அழுத்தத்திற்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்தி லிருக்கும்.

$$m = kp$$

k – மாறிலி

p – சமநிலை அழுத்தம்

m – கரைப்பானின் அலகுக்கன அளவில் கரைந்த வாயுவின் நிறை

கரைதல் குறைவாகவிருந்து வெப்ப நிலை மிகக் குறைவாக வில்லாவிடில் சாதாரண அழுத்தத்தில் இவ்விதி அநேக வாயுக்களுக்குப் பொருந்தும். HCl, NH_3, CO_2 போன்ற வாயுக்கள் நீருடன் வேதிவினை புரிவதால் இவ்விதி இவ்வாயுக் களின் நீர்க் கரைசல்களுக்குப் பொருந்தாது. வாயுக் கலவை ஒரு நீர்மத்தில் கரையும்போது கலவையிலுள்ள ஒவ்வொரு வாயுவின் கரைதிறனும் அதனதன் பகுதி அழுத்தத்திற்கு நேர் விகிதத்தில் சார்ந்திருக்கும், கலவையிலுள்ள மற்ற வாயுக்களின் பகுதி அழுத்தத்தையோ மொத்த அழுத்தத்தையோ சார்ந் திருக்காது.

புன்சன் உறிஞ்சு குணகம் (Bunsen absorption Coefficient)

ஒரு வாயுவின் பகுதி அழுத்தம் 1 வா. ம. அ வாகவிருக்கும் போது, அதை வெப்ப நிலையில், அலகுக்கன அளவு கரைப் பானில், கரையும் வாயுவின் தி. வெ. அ. கன அளவே புன்சன் உறிஞ்சு குணகமாகும். ஆகையால்,

20°Cல் புன்சன் உறிஞ்சு குணகம்

கரைப்பான்	H_2	He	N_2	O_2	CO	CO_2
நீர்	0·017	0·009	0·015	0·028	0·025	0·88
பென்சீன்	0·066	0·018	0·104	0·163	0.153	—

புன்சன் உறிஞ்சுகுணகம் நிலையான அழுத்தத்தில் (1 வா. ம. அ) கரைந்த வாயுவின் மோலார் அடர்வுக்கு நேர் விகிதத்தில் மாறும்.

கணக்கு: காற்றில் நைட்ரஜனின் கன அளவு சதவிகிதம் 78. ஆக்சிஜனின் கன அளவு சதவிகிதம் 21. நீரில் நைட்ரஜனின் உறிஞ்சுகுணகம் 0·015 ஆக்சிஜனின் உறிஞ்சுகுணகம் 0·028 ஆக்சிஜனின் மோலார் சதவிகிதத்தைக் கணக்கிடுக.

மொத்த அழுத்தம் 1 வா. ம. அ.-வாகவிருக்கும்போது நைட்ரஜனின் பகுதி அழுத்தம் 0·78 வா. ம. அ. ஆக்சிஜனின் பகுதி அழுத்தம் 0.21 வா. ம. அ.

கரைந்துள்ள நைட்ரஜன், ஆக்சிஜன் அளவுகளின் விகிதம் =

$$0·78 \times 0·015 : 0·21 \times 0·028 = 0·0116 : 0·00588$$

இதுவே மோலார் விகிதமும் ஆகும்.

∴ ஆக்சிஜன் மோலார் சதவிகிதம்

$$= \frac{0·00588}{0·0116 + 0·00588} \times 100 = 33·4$$

நேர்ன்ஸ்ட் பங்கீடு விதி (Nernst's Partition law):—முற்றிலும் கரையாத அல்லது பகுதிக்கரைசல் உள்ள நீர்ம இரட்டையை எடுத்துக்கொண்டு அவ்விரண்டு நீர்மங்களிலும் கரையும் மூன்ருவது பொருளைச் சேர்த்தால் சேர்க்கப்பட்ட பொருள் இரண்டு நீர்ம அடுக்குகளிலும் கரையும். பிரிகையோ இணைப்போ இல்லாமலிருந்தால் கரையும் பொருளின் நிறை அந்தந்த நீர்மத்தின் திறனைப் பொறுத்திருக்கும்.

இவ்விரண்டு கரைசலடுக்கிலுமுள்ள பொருளின் அடர்வு விகிதம் ஒரு மாறிலியாகும் இதை 'நேர்ன்ஸ்ட் பங்கீடு குணகம்' (Nernst's Partition Coefficient) என்பர்.

$$K = \frac{\text{நீர்ம அடுக்கு(1)ல் பொருளின் அடர்வு}}{\text{நீர்ம அடுக்கு(2)ல் பொருளின் அடர்வு}}$$

$$= \frac{\text{நீர்மம் (1)ல் பொருளின் கரைதிறன்}}{\text{நீர்மம் (2)ல் பொருளின் கரைதிறன்}}$$

இந்த விதிக்கும் ஹென்ரிவிதிக்குமுள்ள ஒற்றுமையைக் காண்க. இவ்விதியால் எவ்வளவு கரைப்பானை எத்தனை தடவைகளில் பயன்படுத்தினல் குறிப்பிட்ட ஒரு பொருளை ஒரு கலவையிலிருந்து பிரித்தெடுக்கலாம் என்பதைக் கணக்கிட்டு அறியலாம்.

சக்சினிக் அமிலம் (Succinic acid) நீரிலும் ஈதரிலும் கரையும். இம்மூன்றையும் இருபங்கு கன அளவுள்ள (volume) ஒரு கண்ணடிச் சீசாவில் எடுத்துக்கொண்டு தக்கையால் மூடிப் பிறகு பொறி ஆட்டியில் (mechanical shaker) வைத்து 2—3 மணிநேரம் குலுக்கிப் பிறகு எடுத்து ஆடாமல் ஒருமணிநேரம் வெப்பநிலைக் காப்பானில் (Thermostat) வைத்தால் இரண்டு கரைசலடுக்குகளும் நன்ருகப் பிரிந்து இருக்கும். ஒவ்வொரு அடுக்கிலுமுள்ள

சக்சினிக் அமிலத்தின் அடர்வையும் தரம்பார்க்கும் முறையால் கண்டறிந்து கீழ்க் கண்ட வாறு கணக்கிடவேண்டும்.

சக்சினிக் அமிலம் நீர்-ஈதர் (ether) நீர்ம அடுக்கில் (layer)

நீரடுக்கில் அடர்வு (C_1)	0·0238	0·072
ஈதரடுக்கில் அடர்வு (C_2)	0·0045	0·014
$K = \frac{C_1}{C_2} =$	5.3	5.2

ஐயோடின் (I_2) நீர்-கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு (CCl_4) அடுக்கில்

நீரடுக்கில் அடர்வு (C_1)	0·001	0·003
கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு அடுக்கில் அடர்வு (C_2)	0·085	0·256
$K = \frac{C_2}{C_1} =$	85	85.3

பென்சாயிக் அமிலமும்—நீர்-பென்சீன் நீர்ம அடுக்கும்

பென்சீன் கரைசலடுக்கில் பென்சாயிக் அமிலம் இணைந்து (association) இருக்கிறது. நீர்க்கரைசல் அடுக்கில் பென்சாயிக் அமிலம் சிறிது அயனியாக்கப்பட்டிருக்கிறது. அயனியாக்கலைப் புறக்கணித்தால் $\frac{\sqrt{C_2}}{C^1}$ மாறிலியாக இருக்கிறது. C_2 பென்சீன் கரைசல் அமிலத்தில் பென்சாயிக் அமிலத்தின் அடர்வு

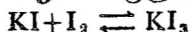
நீர் அடுக்கில் அடர்வு (C_1)	0·062	0·196	0·290
பென்சீன் அடுக்கில் அடர்வு (C_2)	0·44	4·12	9·75
$\sqrt{C_2}$	0·71	2·1	3·36
$K = \frac{\sqrt{C_2}}{C_1}$	11·1	10·3	10·8

பென்சீனில் பென்சாயிக் அமிலத்தின் இணக்க எண் (association factor) இரண்டு.

சமநிலையை ஆய்தல் (Investigation of equilibrium) :

பங்கீடுவிதியைப் பயன்படுத்திச் சமநிலையை ஆயலாம். முற்றிலும் கரையாத நீர்ம இரட்டையை எடுத்துக் கொள்வோம். ஒரு நீர்ம அடுக்கில் வேதிவினை புரிந்து அவ்வேதிவினையின் வினை

பொருளையாவது வினைபடுபொருள் ஒன்றையாவது மற்றொரு நீர்ம அடுக்கு எடுத்துக் கொண்டால் அவ்வேதிவினையின் சமநிலையை நேர்ன்ஸ்ட் பங்கீடு விதியின் துணைகொண்டு ஆராயலாம். கீழுள்ள சமநிலையில் மூன்று பொருளும்



$$KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$$

கரைசலாக நீர்ம அடுக்கில் வேதிவினை புரிந்து சமநிலையிலிருக்கின்றன. ஐயோடின் மட்டும் கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு (அல்லது கார்பன்-டை-சல்பைடு) விலும் நீரிலும் கரையும் தன்மையது. ஆகையால் நீர்-கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு நீர்ம இரட்டையில் இச்சமநிலையை ஆராயலாம். [கீழுள்ள கணக்கை பார்க்க.]

அனிலீன் ஹைட்ரோகுளோரைடு (Aniline hydrochloride) என்னுஞ் சேர்மம் நீரால் பகுக்கப்படுகிறது (hydrolysed). அப்பகுப்பால் அனிலீனும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமும் வினைபொருளாகின்றன. அனிலீன் மட்டும் பென்சீனிலும் நீரிலும் கரையும் தன்மையது. ஆகையால்



$$C_6\,H_5\,NH_2\,H\,Cl + H_2\,O \rightarrow C_6\,H_5\,NH_2 + H_3 + O + Cl^-$$

இவ்வினையை பென்சீன் - நீர்ம இரட்டையைக் கொண்டு ஆராயலாம்.

கணக்கு: நீர்-கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு நீர்ம இரட்டையில் அயோடினின் பங்கு குணகம் 85. $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$ என்னும் சமநிலை ஆய்வில் கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு அடுக்கில் (நன்றாகக் குலுக்கி வெப்பநிலைக் காப்பானில் வைத்த பிறகு) ஐயோடினின் அடர்வு 0·0257 மோல்/லீட்டர். முதலில் நீரில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட KI-ன் அடர்வு 0·1242 மோல்/லீட்டர். நீரடுக்கில் ஐயோடினின் அடர்வு $2{\cdot}82 \times 10^{-2}$ மோல்/லீட்டர். சமநிலை மாறிலி யாது?

CCl_4 அடுக்கில் இயல்பு (free) அயோடின் $= 0{\cdot}0257$ கிராம்மோல்

$\therefore$ நீர் அடுக்கில் இயல்பு அயோடின் $= \dfrac{0\ 0257}{85} = 3{\cdot}02 \times 10^{-4}$ மோல்/லீட்டர்

நீர் அடுக்கில் மொத்த அயோடின் $= 2{\cdot}82 \times 10^{-2}$ மோல்/லீட்டர்

$\therefore KI_3$-ன் அடர்வு (சேர்ந்த அயோடின் அடர்வுக்கு சமம்)

$= 2{\cdot}82 \times 10^{-2} - 3{\cdot}02 \times 10^{-4} = 2{\cdot}79 \times 10^{-2}$ மோல்/லீட்டர்

இதுவே சேர்க்கையில் ஈடுபட்ட KI - அடர்வுக்கும் சமம். ஆகையால் இயல்பு KI-ன் அடர்வு

$= 0{\cdot}1242 - 2{\cdot}79 \times 10^{-2}$

$= 9{\cdot}63 \times 20^{-2}$ மோல்/லீட்டர்

சமநிலை மாறிலி (equilibrium constant)

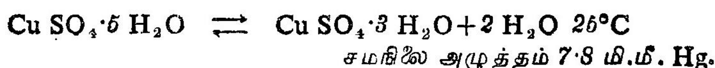
$$= \frac{[K\,I_3]}{[K\,I]\,[I_2]} = \frac{2{\cdot}79 \times 10^{-2}}{(9{\cdot}63 \times 10^{-2})(3{\cdot}02 \times 10^{-4})}$$

$$= 959{\cdot}4$$

குறிப்பு:- எல்லா அடர்வுகளும் மோல்/லீட்டரில் உணர்த்தப்பட வேண்டும்.

திட-வாயு அமைப்பு (Solid-gas system):

படிகநீரைக் கொண்ட உப்புக்களின் பிரிகை இவ்வகையைச் சேர்ந்தது. எடுத்துக்காட்டாக, காப்பர்சல்பேட் படிகங்களை எடுத்துக் கொள்ளலாம். இது தொடர்ச்சியான மூன்று சமநிலையை அளிக்கிறது.



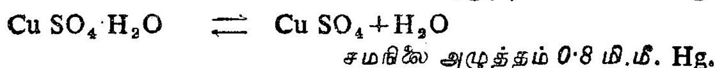
$$Cu\,SO_4{\cdot}5\,H_2O \rightleftharpoons Cu\,SO_4{\cdot}3\,H_2O + 2\,H_2O \quad 25°C$$

சமநிலை அழுத்தம் 7·8 மி.மீ. Hg.



$$Cu\,SO_4{\cdot}3\,H_2O \rightleftharpoons Cu\,SO_4{\cdot}H_2O + 2\,H_2O$$

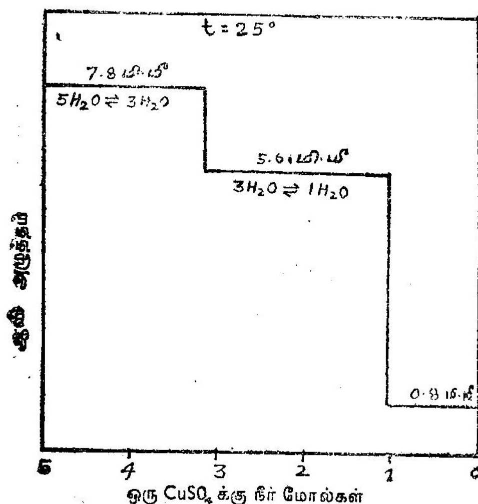
சமநிலை அழுத்தம் 5·6 மி.மீ. Hg.



$$Cu\,SO_4{\cdot}H_2O \rightleftharpoons Cu\,SO_4 + H_2O$$

சமநிலை அழுத்தம் 0·8 மி.மீ. Hg.

25°C-ல் $Cu\,SO_4{\cdot}5\,H_2O$-வை எடுத்துக்கொண்டு நீரை அகற்றினல் சமநிலையழுத்தம் (equilibrium pressure) 7·8 மி.மீ. Hg-ல் மாருமல்



25° ல் காப்பர்சல்பேட்டுவின் நீர் நீக்கம்

படம் 6·17

நிற்கிறது. படிகநீர் $CuSO_4.3H_2O$-வில் இருக்கும் நீரின் பங்கை விட மிகுதியாக இருக்கும் வரையில் இது நீடிக்கிறது. $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ நிலைக்கு வந்தவுடன் திடீரெனப் படத்திற் காட்டியபடி 5·6 மி.மீ. Hg. அழுத்தத்திற்கு வந்துவிடுகிறது. அமைப்பின் இயைபு $CuSO_4 \cdot H_2O$ வரும்வரையில் இந்தஅழுத்தம் நீடிக்கிறது. மேலும் நீரை அகற்றினால் அழுத்தம் 0·8 மி.மீ. Hg.-க்கு வருகிறது. இது நீரற்ற $CuSO_4$ வரும்வரை நீடித்து நீரற்ற $CuSO_4$ வந்த பிறகு பூஜ்யமாகிறது.

இவ்வழுத்தங்கள் யாவும் சமநிலையழுத்தங்கள். ஒவ்வொரு அழுத்தத்திற்கும் இரண்டு திடநிலைமைகள் சமநிலையிலிருக்க வேண்டும். ஆகையால் இதைக் குறிப்பிட்ட நீர் உப்பி (Salt hydrate)ன் ஆவியழுத்தமென்று கூறுவது தவறு.

$$F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

கூறுகள் இரண்டு ; கட்டின்மை எண் ஒன்று. இரண்டு நீர் உப்புக்கள் இருப்பின் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஆவியழுத்தம் மாறாது என்று பொருள். ஆவியழுத்தம் நீர் உப்புக்களின் அளவைப் பொறுத்தது அன்று.

திட-நீர்ம அமைப்பு (Solid-liquid System)-**சுருங்கிய அமைப்பு** :—இருகூறுகள் கொண்ட அமைப்பில் நிலைமை ஒன்றாக இருந்தால் கட்டின்மை எண் மூன்றாகும். இதைச் சாதாரண

$$F = C - P + 2 = 2 - 1 + 2 = 3$$

வரைபடத்தில் காட்ட முடியாது. மாறுபாடுகளில் (Variables) ஒன்றினை மாறிலியாக்கிவிட்டால்

$$F = C - P + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$$

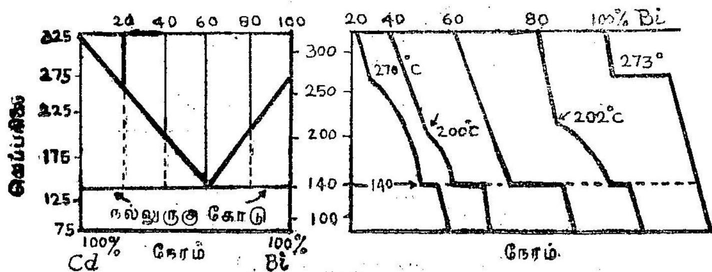
என்று சமன்பாடு மாறிவிடும். இரண்டு கட்டின்மை எண்ணைச் சாதாரண வரைபடத்தால் உணர்த்தலாம். இது போன்ற அமைப்பைச் 'சுருங்கிய அமைப்பு' (Condensed System) என்பர். அழுத்தத்தை மாறாமல் வைத்துக்கொள்வது வழக்கம்.

வெப்பப் பகுப்பு (Thermal analysis) **முறை** :—'திட-நீர்ம இருகூறு' அமைப்பில் 'நிலைமை வரைபடங்கள்' (Phase diagrams) வரையக் குளிரவிடும் வரைகோடுகளைப் (Cooling curves) பயன் படுத்துகின்றனர். இவையே வெப்பநிலைக் காலக்கோடுகள் (Temperature-Time curves). தெரிந்த இயைபையுடைய கலவைகளை உருக்கி நீர்ம நிலைக்குக் கொண்டுவந்து குளிர வைக்க வேண்டும். குளிரும்பொழுது காலத்தையும் குறித்துக் கொண்

டிருக்க வேண்டும். ஒரு புதுத் திடநிலைமை தோன்றும்பொழுது வெப்பநிலைக் காலக்கோட்டில் ஒரு திருப்பம் ஏற்படுகிறது. இரண்டாவது திடநிலைமை தோன்றும்பொழுது நீர்ம நிலைமையையும் சேர்த்து மூன்று நிலைமைகள் இருக்கின்றன. கட்டின்மை எண் (சுருங்கிய அமைப்புக்கு) பூஜ்யமாகிறது.

$$F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

ஆகையால் வெப்பநிலை மாருமல் நிற்கிறது. நீர்மநிலை முழுவதும் மறைந்த பிறகு கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 1$ ஆகிறது. வரைகோடு மறுபடியும் கீழ்நோக்கிச் (படம் 6.18) செல்கிறது.



காட்மியம் பிஸ்மத் அமைப்பு
குளிரவிடும் கோடுகள்

படம் 6·18

வெப்பநிலைக் காலக்கோட்டிற்கும் நல்லுருக வரைபடத்திற்கும் உள்ள சார்பினைப் படத்திற் காண்க.

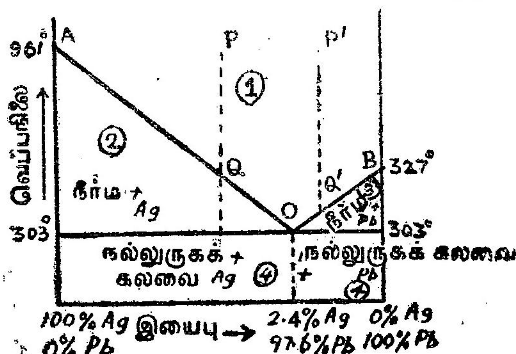
நல்லுருக அமைப்பு (Eutectic System) :—வெள்ளி - காரீய (Ag-Pb) அமைப்பு, வெள்ளீயம்—காரீயம் (Sn-Pb) அமைப்பு முதலியவை இந்த வகையைச் சேர்ந்தவை. வெள்ளி—காரீய அமைப்பை எடுத்துக் கொள்வோம் (படம் 6—19).

வரைகோடு (Curve) AO திடவெள்ளியானது உறைந்து பிரியும் வெப்ப நிலையைக் காட்டுகிறது. BO-வானது உறைந்து பிரியும் காரீயத்தின் வெப்ப நிலையைக் காட்டுகிறது. 303°C கோடு நல்லுருகப் புள்ளியைக் காட்டுகிறது. இதற்குக் கீழ் திடவெள்ளியும் திடகாரீயமும்தான் இருக்கும். நீர்மநிலை இருக்காது.

(1) என்று குறிக்கப்பட்டிருக்கும் பரப்பில் ஒரு நீர்மநிலைமை தான் இருக்கிறது. கட்டின்மை எண் $F = C - P + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$.

ஆகையால் இப்பரப்பில் ஒரு புள்ளியைக் குறிக்க வெப்ப நிலையும் இயைபும் தெரிய வேண்டும்.

(2), (3) என்று குறிக்கப்பட்ட பரப்புக்களில் திடநிலைமையும் நீர்ம நிலைமையும் உள. கட்டின்மை எண் F = C − P + = 2 − 2 + 1 = 1. ஒரு புள்ளியைக் குறிக்க வெப்பநிலையையாவது இயைபையாவது கொடுத்தாற் போதுமானது. வெப்பநிலை கொடுத்தால் திடநீர்ம



வெப்பநிலை இயைபு வரைகோடு

Ag—Pb

படம் 6.19

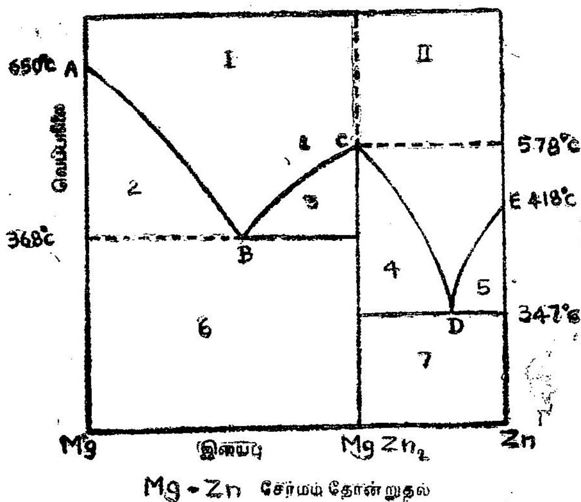
நிலைமைகளில் இயைபைத் தெரிந்துகொள்ளலாம். நிலைமைகளின் இயைபு தெரிந்தால் வெப்பநிலையை அறியலாம். திடநிலை (தூய்மையான தனிமமாகும். (2)-ல் வெள்ளி, (3)-ல் காரீயம்). நீர்ம நிலையின் இயைபை OA, OB கோடுகள் (2)-லும் (3)லும் முறையே காட்டுகின்றன. நிலைமையின் இயைபைத்தான் நிலைமைவிதி கொடுக்கும்; நிலைமைகளுக்குள் ஒன்றுக்கொன்றுள்ள விகிதத்தைக் கொடுக்காது.

(4) என்னும் பரப்பில் தூயதனிமங்கள் மட்டுமே இருக்கின்றன. ஆகையால் F = 2 − 2 + 1 = 1. வெப்பநிலையை மட்டுந்தான் மாற்றமுடியும்.

O என்னும் புள்ளியில் F = C − P + 1 = 2 − 3 + 1 = 0. கட்டின்மை எண் பூஜ்யம். ஏனெனில் இரண்டு திடநிலைமைகளும் ஒரு நீர்ம நிலைமையும் ஆக மூன்று நிலைமைகள் உள. வெளியழுத்தம் மாருமலிருந்தால் O என்னும் புள்ளி மாருதநிலையாகும். வெளியழுத்தம் மாறினல் நல்லுருகப் புள்ளியின் வெப்பநிலையும் இயைபும் மாறும்.

பாட்டின்சன் முறை — காரீயத்திலிருந்து வெள்ளியை நீக்கல்:—P' என்னும் வெள்ளிகலந்த காரீயத்தின் நீர்மநிலையை எடுத்துக்கொண்டு குளிரவைத்தால் Q'ஐ அடைந்தவுடன் காரீயம் உறைந்து பிரிகிறது. நல்லுருகப்புள்ளி வந்தவுடன் 2·4% Ag உள்ள கலப்பு உலோக (alloy) மாகி உறைகிறது. இதிலிருந்து புடமிடுதல் (Cupellation) முறையால் வெள்ளி பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது.

சேர்மம் தோன்றுதல் (Compound formation):—இரு கூறுகளுக்கிடையே வேதியிணைப்பாற் சேர்மம் உண்டாயின் திடநீர்ம



Mg - Zn சேர்மந் தோன்றுதல்

படம் 6·20

அமைப்பின் வெப்பநிலை-இயைபு வரைகோட்டில் ஒரு மேன்மட்டம் (maximum) கிடைக்கப்பெறுகிறது. மெக்னீசியம்-சின்க் (Mg-Zn) அமைப்பில் $MgZn_2$ என்னுஞ் சேர்மம் தோன்றுகிறது, இதன் உருகுநிலை 575°C. இவ்வமைப்பில் இருநல்லுருகப் புள்ளிகள் (B-368°Cம், D-347°C-ம்) இருக்கின்றன.

XY என்னுஞ் செங்குத்துக்கோட்டால் வரைபடத்தை (படம் 6-20) இரண்டாகப் பிரிக்கலாம். இரண்டு நல்லுருக அமைப்புகள் கிடைக்கின்றன. I-அமைப்பின் Mg-யும், $MgZn_2$-வும் திடநிலைமைகள். II-ல் $MgZn_2$-வும் Zn-னும் திடநிலைமைகள்.

(1) ஆவது பரப்பு:- கட்டின்மை எண் 2. இதில் ஒரு புள்ளியைக் குறிக்க வெப்பநிலையும் இயைபும் வேண்டும்.

(2) ஆவது பரப்பு :- கட்டின்மை எண் ஒன்று. தூய திடப் பொருளான Mg உறைந்து பிரிகிறது. AB என்னுங்கோடு திட Mg-க்கும் நீர்மநிலைமைக்குமுள்ள சமநிலையைக் குறிக்கிறது. இது வெப்பநிலைக்குத் தகுந்தவாறு மாறுகிறது.

(3) ஆவது பரப்பு :- கட்டின்மை எண் = 1. திடப் பொருளான சேர்மம் $MgZn_2$ உறைந்து பிரிகிறது. BC-என்னும் வளைகோடு ஒவ்வொரு வெப்பநிலையிலும் திட $MgZn_2$-வுடன் சமநிலையிலுள்ள நீர்மநிலைமையின் இயைபை உணர்த்துகிறது.

(4) ஆவது பரப்பு :- கட்டின்மை எண் = 1. இங்கும் $MgZn_2$ உறைந்து பிரிகிறது. CD-என்னும் வரைகோடு ஒவ்வொரு வெப்ப நிலைக்கும் $MgZn_2$-வுடன் சமநிலையிலிருக்கும் நீர்மநிலைமையின் இயைபைத் தருகிறது.

(5) ஆவது பரப்பு :- கட்டின்மை எண் = 1. இங்கு உறைந்து பிரியும் திடப்பொருள் Zn. DE என்னும் வரைகோடு ஒவ்வொரு வெப்பநிலையிலும் Zn-னுடன் சமநிலையில் இருக்கும் நீர்ம நிலைமையின் இயைபைத் தருகிறது.

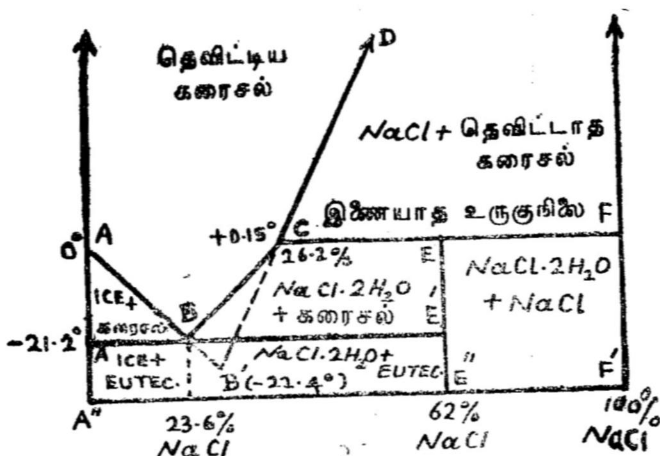
(6) ஆவது பரப்பு :— நல்லுருகப் புள்ளியான B-க்குக் கீழே இருப்பதால் இரண்டு திடநிலைமைகள் தாம் இருக்கின்றன. இவை யாவன : திட Mg, திட $MgZn_2$.

(7) ஆவது பரப்பு :- நல்லுருகப்புள்ளி D-க்குக் கீழே இருப்ப தால் இரண்டு திடநிலைமைகளான $MgZn_2$-வும் Zn னுந்தாம் இருக்கின்றன.

இதுபோன்ற சேர்மங்களைத் தரும் அமைப்புக்கள் Au—Sn, Al - Mg முதலியவையாகும்.

சோடியம் குளோரைடு - நீர் அமைப்பு ;—வீடுகளில் பயன் படுத்தப்படும் உறைகலவையிற் பனிக்கட்டியும் $NaCl \cdot 2H_2O$ என்னும் நீர்மச்சேர்மமும் உளது. +0·15°C வரை இந்த நீர்மச் சேர்மம் (hydrate)நிலைத்தன்மையுள்ளது. இதற்கு மேலுள்ள வெப்பநிலைகளில் $NaCl \cdot 2H_2O$ சேர்மம் நீரற்ற உப்பாக மாறி விடுகிறது. +0·15°C-ல் திடநிலைமை NaCl ஆகவும் நீர்மநிலைமை 26·2% NaCl கரைசலாகவும் உள்ளது. இதுபோன்ற இயைபு மாறிய நிலைமைகளைப் பெற்றிருக்கும் வெப்பநிலையை 'இணையாத உருகுநிலை' (Incongruent melting Point) என அழைப்பார். C-என்னும் இடத்தில்

$NaCl, 2H_2O \rightleftharpoons NaCl$ + தெவிட்டிய கரைசல் C. A-என்னும் புள்ளி நீரின் உருகுநிலை ; B-என்பது நல்லுருக வெப்பநிலை

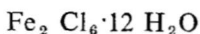


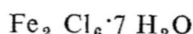
சோடியம் குளோரைடு—நீர் அமைப்பு

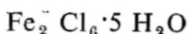
படம் 6.21

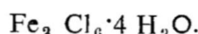
(Eutectic point) ; B' சிற்றுறுதியான (metastable) நல்லுருக வெப்பநிலை ; C-இடைவெப்பநிலை (Transition temperature) ; E – இணையாத உருகுநிலை (Incongruent melting point).

ஃபெரிக் குளோரைடு – நீர் அமைப்பு :—நீரற்ற ஃபெரிக் குளோரைடையும் பனிக்கட்டியையுந் தவிர நான்கு நீர்மச் சேர்மங்கள் (hydrate) இருக்கின்றன. இவை யாவும் உச்ச உருகுநிலை (Congruent melting point)யை உடையவை.


$Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$

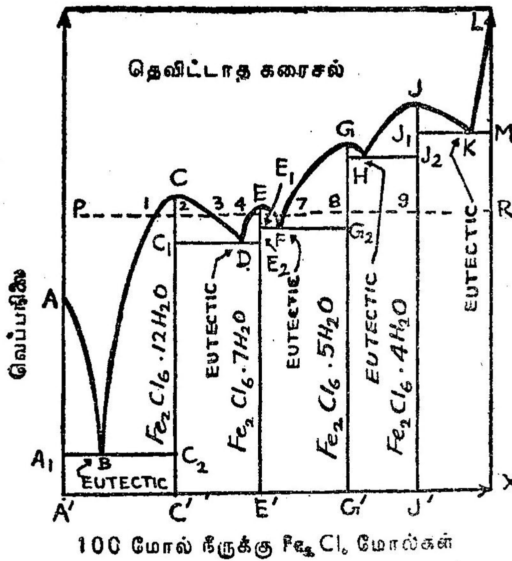

$Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$


$Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$


$Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$.

ஐந்து கீழ்மட்ட வெப்ப நிலைகளான B,D,F,H,K யாவும் நல்லுருக வெப்ப நிலைகளாகும். செங்குத்துக் கோடுகளாக CC', EE', GG', JJ' போன்றவைகளை வரைந்து வரைபடத்தை ஐந்து படங்களாகப் பிரிக்கலாம்.

ஒவ்வொன்றும் ஒரு நல்லுருக அமைப்புக்குச் சமம் (படம் 6.19)



100 மோல் நீருக்கு Fe_2Cl_6 மோல்கள்

∴ பெரிக்குளோரைடு— நீர் அமைப்பு

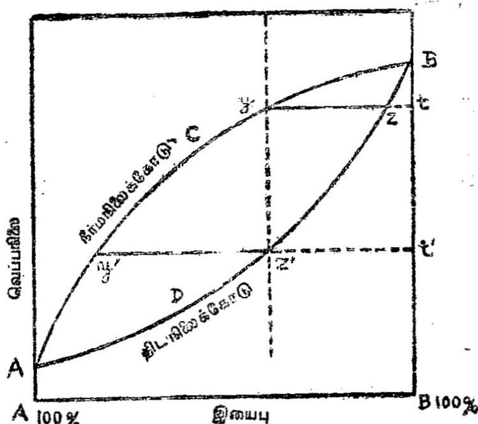
படம் 6.23

புள்ளிகள்	வெப்பநிலைகள்	புள்ளிகள்	வெப்பநிலை
A	0°C	G	56°
B	−55°C	H	55°
C	37°C		
D	27·4°	J	73·5
E	32·5°C	K	66°
F	30·0		

திடநிலைக் கரைசல்கள் (Solid solutions) :- *திடநிலைக் கரைசல் சீர்மையுள்ளது* (homogeneous). தூய்மையான திடப்பொருளின் (அல்லது சேர்மத்தின்) இயைபு மாறுமற் கரைகிறது. நிலையானது. திடநிலைக்கரைசலிற் கூறுகள் எல்லாவிகிதத்திலும் கரைந்திருக்கும். இதில் ஒரு திடப்பொருள் மற்றொரு திடப்பொருளிற் கரைந்திருக்கிறது. ஒரு திடப்பொருளின் படிகக்கூட்டு அமைப்பினுள் (Lattice) மற்றொரு திடப்பொருள் புகுந்து இருக்கும். திடநிலைக் கரைசல்கள் சமநிலை அடைவதற்குக் காலதாமதமாகிறது. நிலைமை வரைபடங்களை மூன்று வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். (அ) உருகு நிலை சீராக ஏறுவது (ஆ) உருகு நிலையில் கீழ்மட்டம் (Minimum) உள்ளது. (இ) உருகுநிலையில் மேல்மட்டம் (Maximum) உள்ளது,

உருகுநிலை சீராக மாறுவது :— தங்கம் - வெள்ளி அமைப்பு, நாப்தலீன்—β-நாப்தால் அமைப்பு முதலியவை.

தங்கம்-வெள்ளி அமைப்பை எடுத்துக் கொண்டால் இரண்டு தனிமங்களும் உருகிய நீர்மநிலையிலும் திடநிலையிலும் எல்லா விகிதத்திலும் கரையும் தன்மையுள்ளவை. ACB என்னும் வளை கோடு நீர்ம நிலைக்கோடு (Liquidus curve). ADB என்பது திட நிலைக்கோடு (Solidus curve) உருகியநிலையில் '*l*' என்னும்



சீரான உருகுநிலைக்கோடு

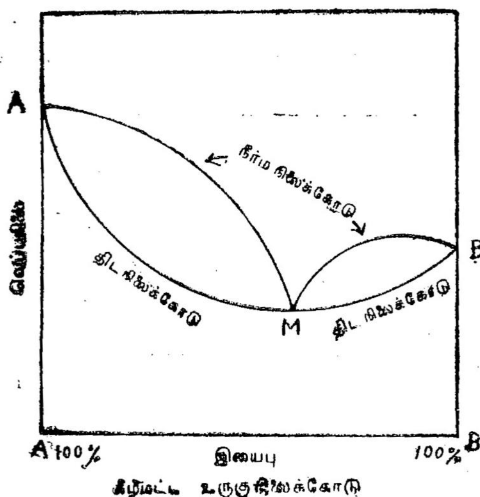
படம் 6·28

புள்ளியை எடுத்துக்கொண்டு குளிரவைத்து Y என்னும் இடத்தை அடைந்தால் திடநிலைக் கரைசல் Z உறைந்து பிரிகிறது. இதனால் உருகிய நீர்மத்தில் A கூற்றின் விகிதம் கூடி Y'-ஐ அடைகிறது. இதைக் குளிர வைத்தால் Z' என்னும் திடநிலைக்கரைசல் உறைந்து பிரிகிறது. கடைசியில் தூய A-கூறு கிடைக்கிறது. இதுவே பின்னப் படிகமாதலின் (fractional crystallisation) அறிமுறை யாகும்.

கீழ்மட்ட உருகுநிலை (Minimum melting point):- Cu—Au, பாரா - குளோரோ ஐயோடா பென்சீன்-பாரா-டை-குளோரோ பென்சீன் முதலிய அமைப்புக்கள் இவ்வகையைச் சேர்ந்தவை.

இருகூறுகளும் சேர்ந்து எல்லா விகிதத்திலும் கரையும் திடக் கரைசலைக் கொடுக்கிறது. உருகுநிலை வளைகோடு M என்னும்

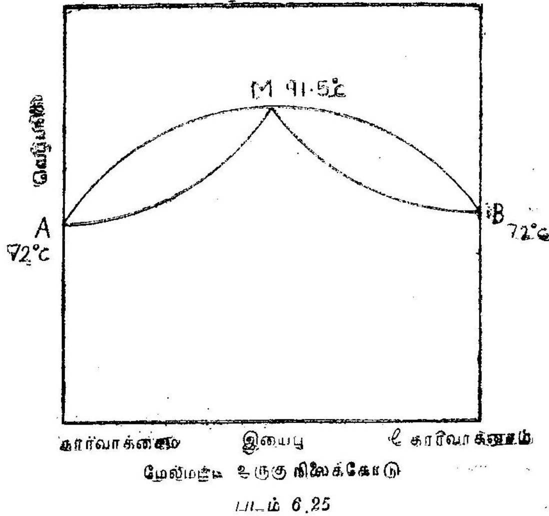
இடத்திற் கீழ்மட்ட உருகுநிலையைக் கொடுக்கிறது. இந்த வெப்ப நிலையில் நீர்மநிலை திடநிலையாக மாறிவிடுகிறது. அதன் இயைபை M கொடுக்கிறது. இதிலும் மேல்வளைகோடு நீர்மநிலைக்கோடு liquidus curve); கீழ்வளைகோடு திடநிலைக்கோடு (Solidus curve). M-க்கு இருபுறத்திலும் தனித்தனியே படம் 6-23-ல் உள்ள கோடு



படம் 6·24

போல் நடந்து கொள்கின்றன. பின்னப்படிகமாதல் முறையில் கொடுக்கப்பட்ட கரைசல் M-க்கும் B-க்கும் இடையில் இருந்தால் தூய B-யை மட்டும் உறைய வைத்துப்பிரிக்கலாம். மற்றொரு திடப் பொருளின் இயைபு M ஆகும். M-க்கு இடப்புறத்தில் புள்ளியை எடுத்துக் கொண்டால் தூய A-யை மட்டும் பிரிக்கலாம். மற்றொரு திடப்பொருளின் இயைபு M ஆகும்.

மேல்மட்ட உருகுநிலை (Maximum Melting Point) :— இது ஓர் அறிய அமைப்பு. d-கார்வாக்சைம்—*l* கார்வாக்சைம் என்பவை இவ்வமைப்பைத் தருகின்றன. இவ்விரண்டு சேர்மங்களின் உருகுநிலைகளும் ஒன்றேதான் (72°C). மேல்மட்ட உருகுநிலை 91·5°CO வளைகோடு சீர்மையுள்ளது (Symmetrical). மற்றுமுள்ள வரைபடத்தில் இருப்பதுபோல மேல் வளைகோடு நீர்மநிலைக் கோடு; கீழ் வளைகோடு திடநிலைக்கோடு. மற்றப்படி வரை படத்தின் அறிமுறை முன்போன்றதேயாகும்.



மேல்மட்ட உருகு நிலைக்கோடு

படம் 6.25

வினாக்கள்

1. நிலைமை விதியை வருவிக்க. நிலைமை, கூறு, கட்டின்மை எண் என்பவைகளை விவரிக்க.

2. ஒரு கூறுகொண்ட அமைப்பு ஒன்றினைப் படம் வரைந்து விளக்குக.

3. பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல், பின்னப் படிகமாதல் முதலியவைகளைப்பற்றி எடுத்துக்காட்டுக்களுடன் எழுதுக.

4. பகுதிக் கரைசலையுடைய நீர்மங்களான பீனல்-நீர் அமைப்பைப் பற்றி எழுதுக. கன்சல்யூட் வெப்பநிலை என்பது யாது?

5. பங்கீடு விதியைப் பயன்படுத்தி எப்படி $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$ என்னுஞ் சமநிலையை ஆய்வது?

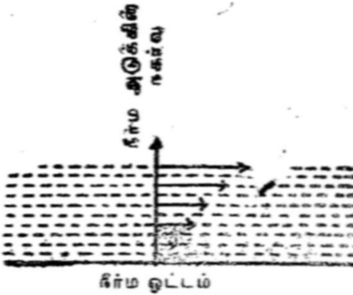
6. குறிப்பு எழுதுக:—(அ) திட வாயு அமைப்பு (ஆ) திட-நீர்ம சுருங்கிய அமைப்பு (இ) வெப்பப் பகுப்பு முறை (ஈ) இணையாத உருகுநிலை (Incongruent melting point).

7. நீர்ம நிலை
(Liquid State)

நீர்மங்களின் மூலக்கூறுகளிற் பல திரண்டு (aggregate) நெருக்கமாகவுள. மூலக்கூறுகளுக் கிடையேயுள்ள விசை வாயுவில் இருப்பதைவிட வலுவானவை; திடப் பொருள்களில் இருப்பதைவிட வலுக்குறைந்தவை. மொத்தமாகப் பார்க்கும் போது நீர்மம் திசையொப்புப்பண்பு (isotropic) உள்ளதாக இருக்கிறது.

பாகு நிலை (Viscosity) :

மூலக்கூறுகள் நெருக்கமாக இருப்பதால் நீர்மத்தை எளிதாக இறுக்க (compress) முடியாது. மூலக் கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள கவர்ச்சி விசை பெரும்பாலும் மூலக்கூறுகளின் வெப்ப இயக்கத்தினல் எதிர்க்கப்படுகிறது. நீர்மத்தில் ஒரு அடுக்கு (layer) மூலக்கூறுகள் மற்றொரு அடுக்கின்மேல் நகருவதற்குத் தடையாக இருப்பது எஞ்சிய கவர்ச்சி விசையாகும். இந்த எதிர்ப்பைப் பாகுநிலையால் அளக்கிறோம். நீர்மங்களில் ஒரு அடுக்குமேல் மற்றொரு அடுக்கு அசைவின்றி நகருவதற்கு இயற்கைப் பாதை (stream-lined) ஓட்டம் என்றும் அடுக்குகள் ஒன்றுக்குள் ஒன்று சேர்ந்து ஓடுவதற்கு ஒழுங்கீனமான (Turbulent) ஓட்டம் என்றும் பெயர்.



படம் 7.1

குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில் ஓடும் நீர்மத்தில் ஒரு செ.மீ. பரப்புள்ள அடுக்கு ஒரு செ.மீ. தூரத்திலுள்ள மற்றொரு இணை (parallel) அடுக்கைவிட எப்பொழுதும் ஒரு செ.மீ /விநாடி அதிவேகத்தில் நகரத் தேவையான விசை '**பாகுநிலையின் குணகம்**' (Coefficient of viscosity) என்று அழைக்கப்படுகிறது. இதை 'η' என்னுங் குறியாற் காட்டலாம்.

$$f\,(\text{விசை}) = \eta A \frac{du}{dx}$$

du = திசை வேகத்தின் நுண்ணிய மாற்றம்
dx = du மாற்றத்தின்போது அடுக்குகளின் இடைதூரம்
A = தொடுகை (contact) பரப்பு

பாகுநிலையின் அலகு **'பாய்சு'** (poise) ஆகும். மேலே குறிப்பிட்ட வரையறையில் விசையானது ஒரு டயின் (dyne) ஆக இருந்தால் பாய்சு என்கிறார்கள். 10^{-2} பாய்சுவை சென்டிபாய்சு (centipoise) எனக் கூறலாம்.

பாய்தன்மை (Fluidity) :

இது பாகுநிலையின் தலைகீழ்ப் பின்னமாகும். இதை ϕ (ஃபை) என்று குறிப்பிடுவது வழக்கம்.

$$\phi = \frac{1}{\eta}$$

குறிப்பு :- வெப்பநிலை கூடினால் வாயுக்களின் பாகுநிலை குணகம் கூடுகிறது; நீர்மங்களின் பாகுநிலை குணகம் குறைகிறது.

நீர்மங்களின் பாகுநிலையை அளத்தல் : இதற்கு இருமுறைகளிருக்கின்றன. ஒன்று **பாய்சல் சமன்பாட்டைப்** பயன் படுத்துவது. இரண்டாவது **ஸ்டோக்ஸ் விதியைப்** பயன் படுத்துவது.

(a) **பாய்சல் சமன்பாடு** :

$$\eta = \frac{\pi P r^4 t}{8\, l v}$$

η – பாகுநிலைக் குணகம் (பாய்சுவில்)
P – நீர்மம் நகருவதற்கு வேண்டிய அழுத்தம்
r – நுண் குழாயின் (capillary tube) ஆரம்
t – வினாடிகள்
l – நுண் குழாயின் நீளம்
v – 't' நேரத்தில் நகரும் நீர்மத்தின் கன அளவு மி. லி.

(b) **ஸ்டோக்ஸ் விதி** :

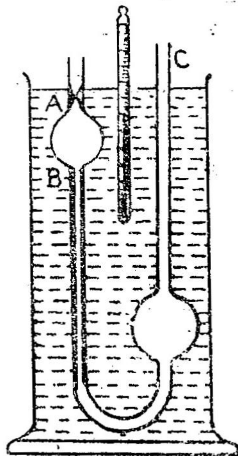
ஒரு சிறியகோளக்குண்டு (Spherical ball) நீர்மத்தின் வழியே விழும்போது

$$\eta = \frac{2}{9} g r^2 \frac{(d_2 - d_1)}{u}$$

g – புவி ஈர்ப்பு விசை r – கோளத்தின் ஆரம்
d_2 – கோளத்தின் அடர்த்தி d_1 – நீர்ம அடர்த்தி
u – விழும் திசைவேகம் η – பாகுநிலைக் குணகம்

ஆஸ்ட்டுவால்டு பாகுநிலைமானி (Ostwald's Viscometer):

ஒவ்வொரு பாகுநிலை அளவிலும் வெப்பநிலைக்காப்பானை (Thermostat)ப் பயன்படுத்தி வெப்பநிலையை மாருமல் வைத்துக் கொள்வது அவசியம். படத்திற் காட்டிய பாகுநிலைமானியில் மேல் குமிழியில் A, Bஎன்னும் இருகுறிகள் இருக்கின்றன. B-யுடன் ஒரு நுண் குழாயை உருக்கிச் சேர்த்து இருக்கிறது. இம்முறையில் இரு நீர்மங்களின் பாகுநிலையை எளிதாக ஒப்பிடலாம். ஒரு நீர்மத்தில் பாகுநிலை குணகம் தெரிந்திருந்தால் மற்ரென்றின் பாகுநிலை குணகத்தையும் அறியலாம்.



ஆஸ்டுவால்டு பாகுநிலைமானி.

படம் 7·2

குறிப்பிட்ட கன அளவு நீர்மத்தை A என்னுங் கோடு வரையில் C வழியாக உறிஞ்சி எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். A-யிலிருந்து B என்னுங்கோடுவரை நீர்மம் நகருவதற்கான நேரத்தை 't' விநாடிகளில் கணக்கிட வேண்டும். பிறகு அதே கன அளவுள்ள மற்ரெரு நீர்மத்தை A என்னுங்கோடு வரையில் எடுத்துக் கொண்டு அதேபோல A-யிலிருந்து B-க்கு நகரத்தேவையான நேரத்தை விநாடிகளிற் கணக்கிட வேண்டும். எடுத்துக் கொண்ட இரு நீர்மங்களிலும் r, l, v முதலிய மூன்றும் சமம். Pஎன்பது நீர்மத்தின் அடர்த்திக்கு நேர்விகிதத்தில் மாறும்.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\pi P_1 r^4 t_1}{8\,l\,v} \div \frac{\pi P_2 r^4 t_2}{8\,l\,v} = \frac{P_1 t_1}{P_2 t_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

d_1, d_2 – நீர்மங்களின் அடர்த்திகள்
η_1, η_2 — இரு நீர்மங்களின் பாகுநிலைக் குணகங்கள்

கணக்கு : நீர் (20·2°C) A-யிலிருந்து B-வரை நகர **ஆஸ்டுவால்டு பாகுமானியில்** 30 விநாடிகள் எடுத்துக்கொண்டது. அதன் அடர்த்தி 0·998. 1·5 கிராம்/க.செ.மீ. அடர்த்தி கொண்ட மற்ரெரு நீர்மம் அதே பாகுநிலைமானியில் 35 விநாடிகள் எடுத்துக்

கொண்டது. நீரின் பாகுநிலைக் குணகம் 1 சென்டிபாய்சு என்றால் எடுத்துக் கொண்ட நீர்மத்தின் பாகுநிலைக் குணகம் யாது ?

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1\ t_1}{d_2\ t_2} = \frac{1{\cdot}5 \times 35}{0{\cdot}998 \times 30}$$

$$\eta_1 = \frac{1{\cdot}5 \times 35}{0{\cdot}998 \times 30} \times 1 = 1{\cdot}75 \text{ சென்டிபாய்சு}$$

பயன்கள்: பாகுநிலைக் குணகம் பெரும்பாலும் பல படிகளில் (polymers) சராசரித் துகள் எடை எண்ணை (particle weight)க் கண்டறியப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. மசவு எண்ணெய்களை (lubricating oils) தரம் பிரிக்கவும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

பரப்பு இழுவிசை (surface tension-γ) :

நீர்மத்தினுள் ஒரு மூலக்கூற்றை எடுத்துக்கொண்டால் சூழ்ந்திருக்கும் மற்ற மூலக்கூறுகள் அதன் கவர்ச்சியால் எல்லாப் பக்கங்களிலும் சமமாக இழுக்கின்றன. ஆனால் அதன் மேற்பரப்பில் உள்ள மூலக்கூற்றை உள்ளிருக்கும் மூலக்கூறுகளும் மேற்பரப்பிலுள்ள மற்ற மூலக்கூறுகளுந்தாம் இழுக்கின்றன. வெளிப்பக்கத்திலிருந்து இழுக்கப்படவில்லை. ஆகையால் நீர்மப்பரப்பு ஒரு சவ்வுபோல் நடந்துகொள்கிறது. இத்தகைய இயல்புக்குப் **பரப்பு இழுவிசை** எனப் பெயர்.

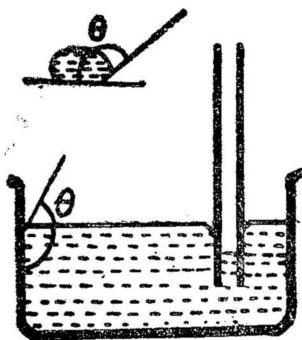
நீர்மத்தின் பரப்பில் ஒரு செ.மீ. நீள்கோட்டில் செங்குத்தாக இயங்கும் இழுவிசைக்குப் பரப்பு இழுவிசையென்று பெயர். இது டயின்/செ.மீ. என்னும் அலகில் உணர்த்தப்படுகிறது.

பரப்பு இழுவிசையை அளக்க இரண்டு சிறந்த முறைகள் கையாளப்படுகின்றன. (அ) நுண்துளைக் கவர்ச்சி முறை (Capillary attraction method) (ஆ) துளி எடைமுறை (Drop weight method)

நுண்துளைக் கவர்ச்சிமுறை:— நீர்ம மூலக்கூறுகளுக்கும் நுண்குழாயின் மேற்பரப்புக்கும் கவர்ச்சி விசையிருந்தால் நீர்மம் அக் கண்ணாடிப் பரப்பின்மேல் பரவும் தன்மையதாகிச் சிறிதுதூரம் அக் குழாயினுள் ஏறும். கண்ணாடியை நனைக்கமுடியாத பாதரசம் போன்ற நீர்மமாகவிருந்தால் நுண்குழாயினுள் வெளியிலிருப்பதைவிடத் தாழ்வாக அழுந்தும்.

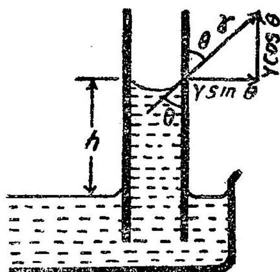
நுண்குழாயை எடுத்து நனைக்கும் நீர்மத்திற் செருகுவதாகக் கொள்வோம். நீர்மமட்டம் கண்ணாடிக்குழாயினுள் உயரும். உயர்ந்த நீர்மத்தின் எடையைத் தாங்கிநிற்பது குழாயின்

சுற்றளவின் பரப்பு இழுவிசையாகும். நுண்குழாயின் உள் ஆரம் ஒரே அளவுள்ளதாக இருக்கவேண்டும்.



நுண்குழாயினுள் நீர்ம மட்டத்தின் தாழ்வு

படம் 7·3



நுண்குழாயினுள் நீர் மட்டத்தின் உயர்வு

படம் 7·4

குழாயினுள் உயர்ந்த நீர்மத்தின் எடை = $\pi r^2 hPg$
அதைத் தாங்கி நிற்கும் பரப்பு இழுவிசை = $2\pi r\gamma \cos\theta$
r – குழாயின் ஆரம்; h = உயரம்

P – நீர்ம அடர்த்தி; g – புவிஈர்ப்பு முடுக்கம்; γ – பரப்பு இழுவிசை; θ – என்பது நீர்மத்தின் தொடுகோணம் (angle of contacts)

$$2\pi r\gamma \cos\theta = \pi r^2 hPg$$

$$\gamma = \frac{1}{2}\frac{rhPg}{\cos\theta}$$

பல நீர்மங்களுக்குக் கண்ணாடியில் தொடு கோணம் பூஜ்யம். $\cos 0 = 1.$

$$\therefore \quad \gamma = \frac{1}{2} rhPg$$

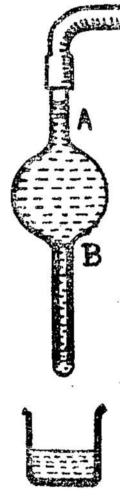
இதே சமன்பாட்டைப் பாதரசத்திற்கும் பயன்படுத்தலாம்; அதில் h – என்பது தாழ்வைக் குறிக்கும்.

ஸ்டாலக்மாமீட்டர் (Stalagmometer) **முறை அல்லது துளி எடை முறை:**—ஸ்டாலக்மாமீட்டர் ஒரு பிப்பட் (Pipette) போன்ற கருவி. அதன் நுனி குறுகியதாகவிருக்கும் அல்லது வழவழப் பாகச் சீரானதாகவிருக்கும். நுனிக்குமேல் நுண்துளைக் குழாயிருக்கிறது. A என்னுங் குறிக்கோடுவரை நீர்மத்தை இழுத்துக் கொண்டு நீர்ம எடையாலேயே கீழே துளிக்கச் செய்யவேண்டும்.

சுமார் 20 துளிகளைக் கணக்கிட்டு எடை தெரியுங் கிண்ணத்திற் பிடித்து ஒரு துளியின் எடையைக் கண்டுபிடிக்க வேண்டும்.

$$mg = 2\pi r \gamma \phi$$

m – ஒரு துளியின் நிறை
γ – பரப்பு இழுவிசை
g – புவி ஈர்ப்பு முடுக்கம்
r – நுண் குழாயின் ஆரம்
ϕ – கருவியின் திருத்த மாறிலி (Correction factor)



ஸ்டாலக்மா மீட்டர்

படம் 7.5

இரண்டு நீர்மங்களின் பரப்பு இழுவிசையை ஒப்பிடவும் இம்முறை பயன்படும். இரண்டு நீர்மங்களை எடுத்துக் கொண்டு மேலே கண்டவாறு சோதனை செய்தால்

$$m_1 g = 2\pi r \gamma_1 \phi$$
$$m_2 g = 2\pi r \gamma_2 \phi$$
$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

இரண்டு நீர்மங்களை எடுத்துக்கொண்டு அவைகளுள் ஒவ்வொன்றையும் கருவிக்குள் இழுத்து A யிலிருந்து B-வரை சொட்டவிட்டு n_1, n_2 என்னும் எண்ணிக்கையில் துளிகள் கிடைக்கின்றன வென்றால்

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{P_1 n_2}{P_2 n_1}$$

P_1, P_2 – இரு நீர்மங்களின் அடர்த்திகள்

ராம்சே-ஷீல்ட்ஸ் சமன்பாடு (Ramsay Shields Equation) :— வெப்பநிலை கூடினால் நீர்மத்தின் பரப்பு இழுவிசை குறைகிறது. கடைசியில் நிலைமாறு வெப்பநிலையில் (Critical temperature) பரப்பு இழுவிசை பூஜ்யமாகிறது. ஏனெனில் நிலைமாறு வெப்ப நிலையில் நீர்மத்திற்கும் வாயுவிற்குமுள்ள வேறுபாடு மறைகிறது. பரப்பு இழுவிசையானது வெப்பநிலையைச் சார்ந்தது என்பதைக் காட்டப் பல அனுபவ அடிப்படையிலான சமன்பாடுகள் உள. சிறப்பானது ராம்சே-ஷீல்ட்ஸ் சமன்பாடாகும்.

$$\gamma \left(\frac{M}{P}\right)^{\frac{2}{3}} = K (t_c - t - 6)$$

γ—பரப்பு இழுவிசை
t_c—நிலைமாறு வெப்பநிலை
t—அறை வெப்பநிலை

$\frac{M}{P}$ மோலார் கன அளவு காட்டுகிறது. $\left(\frac{M}{P}\right)^{\frac{2}{3}}$ மோலார் பரப்பைக் காட்டுகிறது. $\gamma\left(\frac{M}{P}\right)^{\frac{2}{3}}$ மோலார் பரப்பு ஆற்றலைக் குறிக்கிறது. சாதாரண நீர்மத்துக்கு K = 2.12; மூலக்கூறு இணக்கத்தைக் கொண்ட நீர்மத்துக்கு K<2.12.

இணக்க எண் (Degree of association) $= \left(\frac{2.12}{K}\right)^{\frac{3}{2}}$

பாராகர் (Parachor) :—1924-ஆம் ஆண்டில் **சக்டன்** என்பவர் பரப்பு இழுவிசையையும் மோலார் கன அளவையும் தொடர்பு படுத்திச் சமன்பாடு ஒன்றை வெளியிட்டார். இது மூலக்கூறு விலக்கத்தைப் போல் (Molecular refraction) ஒரு சேர்ப்பு-அமைப்பு (Additive and constitutive)ப் பண்பாகும். சமன் பாட்டினல் கிடைக்கப்பெற்ற மதிப்புக்குப் '**பாராகர்**' எனப் பெயர்.

$$P = \frac{M\gamma^{\frac{1}{4}}}{D-d}$$

P—பாராகர்
D—நீர்ம அடர்த்தி
d—அதே வெப்பநிலையில் நீர்மம், வாயு நிலையிலிருக்கும்போது அடர்த்தி
γ = பரப்பு இழுவிசை

இரண்டு நீர்மங்களில் பாராகர் விகிதம் அவைகளின் மோலார் கன அளவின் விகிதத்துக்குச் சமம். **சக்டன்** பாராகரை மூலக்கூறுகளின் அமைப்பை விளக்கப் பயன்படுத்தினர். நாளடைவில் அதை விடச் சிறந்த முறைகள் கண்டுபிடிக்கப் பட்டதனல் பாராகரின் பயன் மிகவும் குறைந்துவிட்டது.

ஆவியழுத்தம் (Vapour pressure) :—நீர்மத்திலிருந்து அதன் மூலக்கூறுகள் வெளிக்கிளம்பி வாயு நிலையில் இருப்பதற்கு 'ஆவியாதல்' எனப்பெயர். மூலக்கூறுகள்யாவும் கவர்ச்சியாற்றலையுடையவை. இதை மீறிக்கொண்டு ஒரு சில மூலக்கூறுகளே வாயுநிலையை அடைகின்றன. வெப்பநிலையைக் கூட்டினல் மூலக் கூறுகளின் இயக்கம் கூடி நீர்ம மட்டத்திற்கு மேல் ஆவியாக வர எளிதாகிறது. மேலே சென்ற சில மூலக்கூறுகள் திரும்பவும் நீர்மத்தை அடைகின்றன. வெளியேறும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையையும் திரும்பும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையும் சமமாகும்போது இயக்கச் சமநிலை (Dynamic Equilibrium)

அடைந்து விட்டதாகக் கூறுகிறோம். இந்த ஆவியழுத்தம் வெப்ப நிலைக்குத் தகுந்தவாறு மாறும். இதனைத் 'தெவிட்டிய ஆவியழுத்தம்' (Saturated Vapour Pressure) அல்லது 'ஆவி யழுத்தம்' என்று கூறுவது வழக்கம். வெப்பநிலை கூடக்கூட ஆவியழுத்தமும் கூடும். ஆவியழுத்தத்தின் உச்சவரம்பு 'நிலைமாறு அழுத்தம்' (Critical pressure) ஆகும்.

[ஆவியழுத்தம் கண்டுபிடிக்கும் முறைகளைத் **தொகைசார் பண்பின்** (Colligative properties) கீழ்க் காண்க.]

ஆவியின் உள்ளுறை வெப்பம் (Latent heat of Vaporisation) :—

இதன் சிறந்த பங்கு நீர்மநிலையில் உள்ள மூலக்கூறுகளுக் கிடையேயுள்ள கவர்ச்சி ஆற்றலை வெல்லுவதேயாகும். ஒரு கிராம் திரவத்தை அதே வெப்பநிலையில் ஆவியாக மாற்றுவதற்கு வேண்டிய வெப்பத்தின் அளவு உள்ளுறை வெப்பம்/கிராம் ஆகும். ஆவியின் உள்ளுறை வெப்பமானது வெப்பநிலைக்குத் தகுந்தாற் போல மாறும்.

$$\frac{d\,\Delta H}{dT} = \Delta C_P$$

$\Delta H = H$ ஆவி — H நீர்மம்

$\Delta C_P = (C_P)$ ஆவி — (C_P) நீர்மம்

நீர்மங்களின் உள்அழுத்தம் (Internal pressure) :

மூலக்கூறுகளினிடையே கவர்ச்சிவிசையும் எதிர்த்துத்தள்ளு விசையும் ஒருங்கேயுள. கவர்ச்சிவிசையானது மூலக்கூறுகளின் இடைதூரத் (r)திற்கு $\frac{1}{r^7}$ என்னும் விகிதத்தில் மாறுகிறது. நீர்மங் களில் மூலக்கூறுகளின் இடைதூரம் சிறியதாகையால் கவர்ச்சி விசை மிகுந்தது. நெருங்கி வரவர மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே எதிர்த்துத்தள்ளும் விசையும் கூடும். ஆனால் இது திடப் பொருள் களிலேதான் மிகக் கூடுதல். ஆனால் நீர்மங்களிலும் இவ் விசை யுண்டு. கவர்ச்சி விசைக்கும் எதிர்த்துத்தள்ளும் விசைக் கும் உள்ள மிச்சமே 'உள்ளமுத்தம்' என்பது.

P_1 – உள்ளழுத்தம் ; $P_1 = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \approx \frac{L_i}{V}$; L_i - மோலார் உள்ளுறை வெப்பம்

V-ஒருமோல் நீர்மத்தின் கன அளவு

வெப்பவியக்க இயலின்படி

$$\partial E = T\,dS - P\,dV$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{dS}{dV}\right)_T - P$$

$$= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

வெளியழுத்தமான P உள்ளழுத்தத்தை நோக்கின் மிகச் சிறியது. ஆகவே P-ஐப் புறக்கணித்தால்

$$P_i = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

வாண்டர்வால் சமன்பாட்டை நீர்மத்திற்கும் வாயுவுக்கும் பயன் படுத்தினல்

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V - b}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}$$

$$P_i = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V - b} = P + \frac{a}{V^2}$$

P-ஐப் புறக்கணித்தால்

$$P_i = \frac{a}{V^2}$$ இதுவே உள்ளழுத்தத்தின் சமன்பாடு.

ஜே. எச். ஹில்டிபிராண்ட் (J. H. Hildebrand) என்பவர் L_i சற்றேறக்குறைய $-1460 + 24.5\ T_b$ கலோரி எனக்கொள்ளலாம் என்ருர். T_b என்பது தனிவெப்பநிலையில் நீர்மத்தின் கொதிநிலை. இதிலிருந்து நீ_i-ஐக் கணக்கிடலாம்.

ஆவியாதலின் என்ட்ரோப்பி – டிரௌட்டன் விதி (Troutan's law)

ஆவியாதலின் என்ட்ரோப்பி மாற்றம் ΔS ஆவி $= \dfrac{\Delta H \text{ ஆவி}}{T_b}$

≈ 21 கலோரி/டிகிரி/மோல்

இது மாறிலி 21க்குச் சமம் என்பதை டிரௌட்டன் முதலில் வெளியிட்டார்.

T_b-தனி வெப்பக் கொதிநிலை (Absolute temperature of Boiling point)

ΔH ஆவி = மோலார் ஆவி உள்ளுறை வெப்பம்

கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு பென்சீன் போன்ற நீர்மச் சேர்மங்களுக்கு ΔS ஆவி ≈ 21 ஆகும். இவையிரண்டும் இணக்க மில்லாத நீர்மங்கள். இணக்கமுள்ள (assoeiated) மூலக் கூறுகளையுடைய நீர்மங்களான நீர், ஆல்ககால் போன்றவைக்கு ΔS ஆவி 21ஐவிட மிகுந்தது. டிரௌட்டன் விதியைப் பயன் படுத்தி நீர்ம மூலக்கூறு இணக்கம் உடையதா இல்லையா என்பதை அறியலாம்.

$$\text{நீருக்கு } \Delta S \text{ ஆவி} = \frac{18 \times 539 \cdot 6}{373} = 26$$

நீர்ம மூலக்கூறுகளிடையே விசைகள் : சிறந்த விசைகளாவன : (அ) முகப்புநிலை விளைவு (Orientaion Effect U_{D-D}) (ஆ) தூண்டு விளைவு (Inductive effect - U_{Ind}) (இ) லண்டன் பிரிகை விளைவு (London Dispersion effect, U_{London}) (ஈ) ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு (Hydrogen bond)

முகப்புநிலை விளைவு : இருமுனைத் திருப்புத் திறனுள்ள மூலக் கூறுகளிடையேயுள்ள விளைவு இது. எல்லா இருமுனைத் திருப்புத் திறனுள்ள மூலக்கூறுகளையும் நோக்குமிடத்து ஈர்க்கும் ஆற்றலும் எதிர்த்துத்தள்ளும் ஆற்றலும் சமமாக இயங்க வேண்டும். ஆனால் ஈர்க்கும் முகப்புநிலையில் ஆற்றல் குறைவு. அமைப்பானது குறையாற்றல் நிலையிலேயே இருக்க விழையு மாகையால் ஈர்க்கும் முகப்பு நிலையே மிகுந்தது.

$$\text{முகப்புநிலை ஆற்றல் } U_{D-D} = -\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{r^6}\frac{1}{KT}$$

μ – இருமுனைத் திருப்புத்திறன்

r – இரு மூலக்கூறுகளினிடை தூரம்

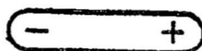
k – போல்ட்ஸ்மன் மாறிலி

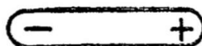
T – தனி வெப்பநிலை

வெப்பநிலை கூடினால் U_{D-D} குறைந்து மறைகிறது.

தூண்டு விளைவு : கவர்ச்சியால் ஒரு மூலக்கூறுடைய நேர் மின் சுமையும் மற்றொரு மூலக்கூறுடைய எதிர்மின் சுமையும் நெருங்கி வருவதாகக் கொள்வோம். அப்போது இரண்டாவது மூலக்கூறுடைய நேர்மின் மையம் எதிர்த்துத் தள்ளப்படுகிறது. இதனால் இரண்டாவது மூலக்கூறினுள் இருக்கும் இரண்டு மின்சுமை மையத்திற்குமுள்ள இடைதூரம் கூடுகிறது. இடை தூரம் கூடினால் இருமுனைத் திருப்புத் திறனும் ($\mu = ed$) கூடும். இதுவரை கூறியது முதல் மூலக்கூறுடைய நேர்மின் சுமையின் விளைவாகும்.

முதல் மூலக்கூறுடைய எதிர்மின் சுமையை எடுத்துக் கொள்வோம். இது இரண்டாவது மூலக்கூறுடைய நேர்மின் மையத்தைத் தன்பால் இழுக்கும். அதன் எதிர்மின் மையத்தை எதிர்த்துத் தள்ளும். இதனால் இரண்டு மின்சுமை மையத்திற்குமுள்ள இடைதூரம் குறைகிறது. இதனால் μ – குறைகிறது.





படம் 7.6

இவ்விரண்டும் ஒன்றுக்கொன்று எதிர்விளைவாகவிருப்பினும் எஞ்சியது ஈர்ப்பு ஆற்றலெனக் கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ளது. இதை 'U தூண்டல்' என்று அழைப்பர்.

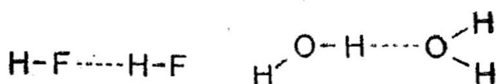
$$U_{\text{தூண்டல்}} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$$

α – முனைவு கொள்திறம் (polarizability)

லண்டன் பிரிகை விளைவு : எல்லா மூலக்கூறுகளிலும் எலெக்ட்ரான்களும் அணுவின் உட்கருக்களும் எப்போதும் அதிர்வைக் கொடுத்துக்கொண்டிருக்கின்றன. இந்த அதிர்வால் முனைவு அற்ற மூலக்கூறுகளிலுங்கூட நேர்மின் சுமையும் எதிர்மின் சுமையும் அவ்வப்பொழுது தோன்றி மறைகின்றன. அவ்வாறு தோன்றும் பொழுது முகப்புநிலை விளைவையும் தூண்டு விளைவை யும் கொடுக்கின்றன. இதனால் நிலையான ஈர்க்கும் தன்மை உண்டாகிறது. இதற்குப் '**பிரிகை விளைவு**' எனப்பெயர். இதை *1930*-ஆம் ஆண்டில் **லண்டன்** கண்டறிந்தார்.

சில சமச்சீரற்ற மூலக்கூறுகளில் நான்கு முனைகளாலும் (Quadrupoles) கவர்ச்சி விசை ஏற்படுகிறது.

$$U_{\text{லண்டன்}} = 1{\cdot}8 \times 10^{-10}\frac{\alpha^2}{r^6}$$



படம் 7.7

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு : ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் மற்றொரு பெயர் 'ஹைட்ரஜன் பாலம்' ஆகும். HF, H_2O போன்ற சேர்மங்களில் ஃபுளோரினும் ஆக்சிஜனும் வீரியமுள்ள எதிர்மின் அணுக்களாக நடந்துகொள்கின்றன. இவற்றின் நடுவில் நேர்மின் தன்மையுள்ள ஹைட்ரஜன் அணு இருப்பதால் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஏற்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு பெரும்பாலும் ஒரு மின் வலுப்பிணைப்பேயாகும். புள்ளிக்கோடு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பைக் காட்டுகிறது.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் ஆற்றல் சுமார் 5 கிலோ கலோரி/மோல் ஆகும். ஓர் அயனி அல்லது சம வலுப்பிணைப்பின் ஆற்றல் 100 கிலோ கலோரி/மோல் ஆகும். இதிலிருந்து ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு மிகவும் வலுக்குறைந்ததெனத் தெரிகிறது.

பக்கத்திலிருக்கும் அணுவின் எதிர்மின் தன்மை கூடினால் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் ஆற்றலும் கூடும். பீனால் உருவாக்கும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஆல்ககாலின் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பைவிட வலுவானது. R_3 NH+ அயனியின் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு, NH_4+ அயனியால் ஏற்படும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பைவிட வலுவானது. நைட்ரஜனால் எற்படும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு குளோரினால் ஏற்படும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பைவிட வலுவானது. நைட்ரஜன் தனிமம் குளோரின் தனிமத்தைவிடச் சிறியதாக விருப்பதே இதற்குக் காரணம்.

HF – இல் எதிர்மின் தனிமமான F பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்களைத் தன்னைநோக்கி இழுக்கிறது. இதனால் ஹைட்ரஜன் அணு நேர்மின் தன்மையதாகிறது. இதனால் அந்த ஹைட்ரஜன் அணு மற்றொரு எதிர்மின் அணுவைத் தன்பால் இழுக்கிறது. ஹைட்ரஜன் அணு மிகச் சிறியதாகையால் அதைச்சுற்றி இரு அணுக்கள் தாம் இருக்கமுடியும். இதுவே ஹைட்ரஜன் பிணைப்புத் தோன்றக் காரணம்.

மூலக்கூறு விசைகள் (r = 5A; T = 298° K என்று கொள்க.)

மூலக்கூறு	ΔH ஆவி கி. கலோரி/மோல்	இருமுனை திருப்புத் திறன் μ டிபைகள்	முனைவு கொள் திறம் α A^3	$U_{D-D} \times 10^{15}$	U தூண்டல் $\times 10^{15}$	U லண்டன் $\times 10^{15}$	Total $\times 10^{15}$
A	1·59	0	1·6	0	0	2·9	2.9
ccl_4	7·14	0	10·5	0	0	116	116
HCl	3·86	1·03	2·6	1 2	0·36	7·8	9·4
H_2O	9 42	1·84	1·5	11·9	0 65	2·6	15.15
NH_3	5·58	1·5	2 2	5 2	0 63	5·6	11·43

குறிப்பு :—ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு மேலுள்ள அளவையிற் சேர்ந்ததாகும்.

நீர்மப் படிகம் (Liquid Crystals) :—

இது ஒரு இடைநிலை (intermediate state or mesomorphic state) ஆகும். பாரா – ஆசாக்சி அனிசோல் (P – azoxyanisole), பாரா – ஆசாக்சிஃபென்ட்டோல் (P – azoxyphentole), ஈதைல் பாரா ஆசாக்சி பென்சோவேட் (Ethyl P – azoxybenzoate), ஈதைல் பாரா ஆசாக்சி சின்னமேட் (Ethyl P – azoxycinnamate) போன்ற அங்ககச் சேர்மங்களைச் சூடுபடுத்தினால் ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையிற் கலங்கிய (turbid) நீர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இந்த வெப்பநிலை 'இடைநிலை வெப்பநிலை' (Transition temperature) என்று அழைக்கப்படுகிறது. கலங்கிய நீர்மம் இரட்டை ஒளி விலகலையும் (Double refraction) குறுக்கீட்டுப் பாங்கத்தையும் (interference pattern) கொடுக்கிறது. ஆனால் நீர்மத்தைப் போலப் பரப்பு இழுவிசையும் பாயும் தன்மை உடையதாகவும் இருக்கிறது. இக்கலங்கிய நீர்மம் 'நீர்மப்படிகம்' என்றழைக்கப்படுகிறது. வெப்பநிலையை மீண்டும் கூட்டினால் உருகுநிலை ஒன்று வருகிறது. அந்த வெப்பநிலையில் தெளிவான நீர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. நீர்மப்படிகத்தைக் கொடுக்கும் சேர்மங்கள் யாவும் அங்ககச் சேர்மங்கள். நீண்ட சங்கிலித் தொடரின் கடைசியில் கிளர்வுகொள் (active) தொகுதிகளை (– COOR, – OR) உடையதாயிருக்கின்றன. நீர்மப்படிகங்களின் அமைப்பை இருநிலைமைகளாகப் பிரிக்கலாம். (1) ஸ்மெக்டிக் நிலைமை (Smecticphase) (2) நிமாடிக் நிலைமை (Nematic phase).

ஈ. போஸ் (E. Bose) என்பவர் 'திரள் கொள்கை' (Swarm Theory) என்னுங் கொள்கையால் நீர்மப்படிகத்தின் அமைப்பை விளக்கினர். திரள்கள் நுண்ணிய படிகங்களாம். இவை மூலக் கூறுகளாலானவை. உருகுநிலைக்குப் பிறகு இப்படிகங்கள் மிகமிக நுண்ணியவைகளாகவோ மூலக்கூறுகளாகவோ மாறுகின்றன. ஆகையால் இரட்டை ஒளிவிலகல் முதலிய பண்புகள் உருகு நிலைக்குப் பிறகு மறைகின்றன.

ஸ்மெக்டிக் நிலைமை : ஸ்மெக்டிக் நிலைமையில் மூலக்கூறுகள் இணை அடுக்குகளில் (Parallel layers) வைக்கப் பட்டிருக்கின்றன. ஆனால் மூலக்கூறுகளிலுள்ள இடைதூரம் ஒரேபடித்தாக இல்லை. அதனாலே தான் ஸ்மெக்டிக் நிலைமைச் சேர்மத்தின் ஓரத்தில் பல கோடுகள் காணப்படுகின்றன. ஓர் அடுக்கு மற்றொரு அடுக்குமேல் மெதுவாக நகரும் தன்மையது. 7.8 படத்தைப் பார்க்கவும் X – கதிர் விளிம்பு விளைவால் (Diffraction pattern) ஆய்ந்ததில் இரண்டு அடுக்குகளின் இடைதூரம் ஈதைல் பாரா ஆசாக்சி பென்சோ வேட்டில் 19.9A எனத் தெரியவந்தது. இந் நிலையிலுள்ள சேர்மங்களாவன:

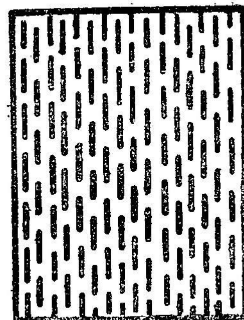


ஸ்மெக்டிக்

படம் 7.8

	இடைநிலை வெப்பநிலை	உருகுநிலை
ஈதைல் பாரா ஆசாக்சிபென்சோவேட்	114°C	121°C
ஈதைல் பாரா ஆசாக்சி சின்னமேட்	140°C	249°C

நிமாடிக் நிலைமை இதன் பாகுநிலை குறைவு. எளிதாகப் பாயும். ஒரே அச்சுடையது (Uniaxial) X – கதிரால் ஆய்ந்ததில் அடுக்குகள் இல்லையெனப் புலப் பட்டது. இறுகிய நிலையில் நூலைப் போன்ற அமைப்பைப் பெற்றிருக் கிறது. இந்த நிலைமையில் மூலக்கூறுகள் மேலும் கீழும் எளிதாக நகருகின் றன. 7.9 படத்தைப் பார்க்கவும். ஒரே திசையில் மூலக்கூறுகளிருப்பதால் இரட்டை ஒளிவிலகலைக்கொடுக்கிறது. இந்நிலைமையைக் கொடுக்கும் மூலக் கூறுகள் குறைந்த கிளர்வுள்ள தொகுதிகளை மூலக்கூறுடைய இடை யிலும் நுனியிலும் பெற்றவையாகும். எடுத்துக்காட்டாக



நிமாடிக்

படம் 7.9

	இடைநிலை வெப்பநிலை	உருகுநிலை
பாரா ஆசாக்சி அனிசோல்	116°C	135°C
பாரா ஆசாக்சி ஃபென்ட்டோல்	137°C	167°C

குறிப்பு :—நீண்ட சங்கிலித்தொடர் சேர்மங்கள் யாவும் கிளர்வு கொள் தொகுதியைப் பெற்றிருப்பினும் நீர்மப் படிகத்தைக் கொடுப்பதில்லை.

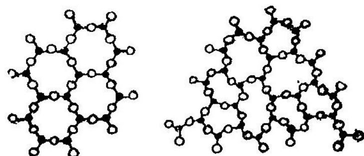
கண்ணாடி நிலை (Vitreous state) :

சில நீர்மங்களைத் திடீரெனக் குளிரச்செய்தால் படிகம் (Crystal) உண்டாவதற்கு மாறாக நீர்மத்தின் பாகுநிலை கூடிக் கண்ணாடிநிலையில் உறைகின்றன. எடுத்துக்காட்டு: சிலிகா (Silica), போரான் டிரையாக்சைடு (Boron trioxide), ஜெர்மேனியம் ஆக்சைடு (Germanium oxide) முதலியவை. அங்ககச்சேர்மங் களில் கிளிசரால் (Glycerol), குளுகோஸ் (Glucose) போன்ற பல ஹைட்ராக்சி தொகுதிகளை மூலக்கூறுகளிலுள்ள சேர்மங்களும் கண்ணாடிநிலையைக் கொடுக்கின்றன.

நீரைப்போல் கண்ணாடி எல்லாத் திசைகளிலும் ஒத்தபண் பினை உடையது. ஒளிபுகுபண்பினை (Transparency) உடையது. கண்ணாடியை உருக்கினால் பாகுநிலை குறைந்து பாயும் நீர்மமாகி விடுகிறது.

கண்ணாடியைப் பலநாள் வைத்திருந்தால் சற்றுக் கூடிய வெப்பநிலையில் கண்ணாடிநிலை இழப்பு (devitrification) ஏற்பட்டுப் படிகமாகிறது. ஆகவே கண்ணாடிநிலையை நீர்மநிலைக்கும் திட நிலைக்கும் இடையே உள்ள நிலை எனலாம்.

படிகநிலையில் சிலிகன் டெட்ராக்சைடின் (SiO_4) சிலிகன் அணுவைச் சுற்றி நான்கு ஆக்சிஜன் அணுக்கள் டெட்ரஹீட்ரல்



படம் 7.10

அமைப்பில் இருக்கின்றன. போரான் ட்ரையாக்சைடில் (BO_3) போரான் அணுவைச்சுற்றி மூன்று ஆக்சிஜன் அணுக்கள் சமபக்க

முக்கோண அமைப்பில் இருக்கின்றன. கண்ணாடிநிலையில் இதே அமைப்பு இருக்கிறது. ஆனால் சீரற்றநிலையில் உள்ளது. படத்தைப் பார்க்கவும். கண்ணாடிநிலைக்கும் படிகநிலைக்கும் நிலை ஆற்றலில் (potential energy) பெரிய வேறுபாடு இல்லை. அதனாலேதான் கண்ணாடிநிலை நிலையான தன்மையுடையதாக (stable state) இருக்கிறது.

வினாக்கள்

1. பாகுநிலை என்பது யாது? அதனைச் சோதனைமூலம் கண்டறிவது எப்படி?

2. குறிப்பு எழுதுக. (a) ராம்சேஷில்டு சமன்பாடு (b) பாராகர் (c) ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு (d) டிரௌட்டன் விதி.

3. நீர்மங்களின் உள்ளழுத்தத்தை விவரி. அது எப்படி வாண்டர்வால் சமன்பாட்டுடன் தொடர்புபட்டிருக்கிறது?

4. நீர்ம மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயுள்ள விசைகள் யாவை? விளக்குக.

5. நீர்மப் படிகம் என்பது யாது? ஸ்மெக்டிக் (Smectic Phase) நிலைமையையும் நெமாடிக் நிலைமை (Nematic phase)யையும் விளக்குக.

6. கண்ணாடிநிலை (Vitreous state) என்பதை விளக்குக.

8. நீர்த்த கரைசல்களும் தொகைசார் பண்புகளும்

(Dilute solutions and Colligative properties)

நீர்த்தகரைசலில் ஒன்றுக்கொன்று சார்புடைய பண்புகளைத் தொகைசார் பண்புகள் என்கிறோம். அவைபோன்ற பண்புகளாவன (அ) சவ்வூடு பரவலழுத்தம் (Osmotic pressure) (ஆ) ஆவியழுத்தக் குறைவு (இ) கொதிநிலையேற்றம் (Elevation of boiling point) (ஈ) உறைநிலைத்தாழ்வு (Depression of freezing point) இப்பண்புகள் யாவும் கரைசல்களிலுள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்தவையாம். துகள்களின் (Particles) தன்மையைப் பொறுத்தவை அல்ல.

சவ்வூடு பரவலழுத்தம் (Osmotic pressure) :

கரைப்பானையும் நீர்த்தகரைசலையும் ஒரு கூறுபுகவிடும் சவ்வால் (Semi permeable membrane) பிரித்தால் கரைப்பான் கரைசலை நோக்கிச் சவ்வின்வழியே ஊடுருவிச்செல்கிறது. நீர்த்த கரைசலையும் சற்று அதைவிட மிகுந்த அடர்வுகொண்ட கரைசலையும் சவ்வால் பிரித்துவைத்தால் நீர்த்தகரைசலிலிருந்து கரைப்பானது அடர்வு மிகுந்துள்ள கரைசலுக்குள் சவ்வின் வழியே ஊடுருவிச் செல்கிறது. கரைபொருளின் மூலக்கூறுகள் சவ்வின் வழியே ஊடுருவமுடியாது. இதுபோலக் கரைப்பானின் மூலக்கூறுகள் கரைப்பானிலிருந்தோ நீர்த்தகரைசலிலிருந்தோ "ஒரு கூறுபுகவிடும் சவ்வின்" வழியே அடர்வு மிகுந்துள்ள கரைசலுக்குள் செல்வதற்குச் 'சவ்வூடு பரவல்' (Osmosis) என்று பெயர்.

சவ்வூடு பரவலின் காரணங்கள்

1. வடித்தல் (Distillation) கொள்கை: கரைப்பானையும் கரைசலையும் ஒரு மணிஜாடிக்குள் (Bell jar) வைத்திருந்தால் கரைப்பான் ஆவியாக மாறிக் கரைசலுக்குட் செல்கிறது. ஏனெனில் கரைப்பானின் ஆவியழுத்தம் கரைசலின் ஆவியழுத்தத்தைவிட மிகுதி. இதுபோன்றே 'ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வின்' வழியே கரைப்பான் மூலக்கூறுகளை மற்றொரு பக்கத்திற்குச் சவ்வின் நுண்துளை வழியாக வடிக்கலாம்,

2. சல்லடை (Sieve)க் கொள்கை: கரைபொருள்களின் மூலக்கூறுகள் நீர்ம மூலக்கூறுகளால் மூடப்பட்டுப் பருமன் மிகுந்ததாகத் தோன்றுகின்றன. கரைப்பான் மூலக்கூறுகளின் பருமன் இதைவிடக்குறைவு. ஆகவே கரைப்பானின் தனி மூலக்கூறுகள் சவ்வின் நுண்துளை வழியே செல்லுகின்றன. கரைபொருள்களின் மூலக்கூறுகள் அவ்வாறு பரவ முடியவில்லை.

3. பரப்புக் கவர்ச்சிக் (Adsorption) கொள்கை சவ்வின் ஒரு பக்கத்தில் பரப்புக் கவர்ச்சியால் ஈர்க்கப்பட்ட மூலக்கூறுகள் மற்றொரு பக்கத்திற்கு மெல்லிய சவ்வின் வழியே ஊடுருவலாம்.

4. நனையும் (Wetting) கொள்கை: இக்கொள்கையின்படி சவ்வினை மிகச்சிறிய அளவில் கரைக்கும் தன்மையுடைய நீர்மமே அதன்வழி சவ்வூடு பரவமுடியும். கரைசலையும் கரைப்பானையும் எடுத்துக்கொண்டால் கரைப்பான் மிகுந்த அளவு சவ்வைக் கரைக்கும் தன்மையது. ஆகையால் அது ஊடுருவிச் செல்கிறது.

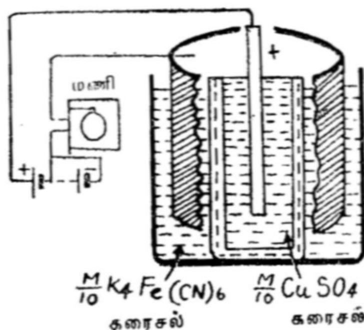
சவ்வூடு பரவலழுத்தம் (Osmotic pressure) :

குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் கரைப்பானும் கரைசலும் ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வால் பிரிக்கப்பட்டிருக்கும் நிலையில் கரைப்பானைக் கரைசலுக்குட் புகவிடாமல் தடுக்கக் கரைசலின்மேற் பயன்படுத்தப்படும் மிகுந்த அழுத்தத்தை அக்கரைசலின் 'சவ்வூடு பரவலழுத்தம்' என்றழைப்பது வழக்கம்.

ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வைத் தயாரித்தல் : காப்பர் ஃபெர்ரோசயனைடு (Copper Ferrocyanide) ஒரு கூறுபுகவிடும் சவ்வு. டிராபு(Traube) என்பவர் இதனை முதலில் வெளியிட்டார். நுண்துளை மலிந்த குவளைச் (porous pot) சுவரில் இச்சவ்வு படிய வைக்கப்படுகிறது. நுண்துளை மலிந்த குவளைச் சுவரிலிருந்து காற்று குவளையை நீரில் அமுக்கி வெளியேற்றப்படுகிறது. பிறகு நீரைப் போக்காமல் அதில் நீர்த்தகாப்பர் சல்பேட்டுக்($CuSO_4$) கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு மற்றொரு பாத்திரத்திலுள்ள அதே அடர்வு பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோ சயனைடுக் [$K_4Fe(CN)_6$] கரைசலில் அமுக்கிவைக்கப்படுகிறது. பரவல் (diffuse) முறையில் இரண்டு பொருள்களும் குவளையின் நுண்துளைகளின் நடுவிற்சென்று வேதிவினையால் காப்பர் ஃபெர்ரோசயனைடுச் சவ்வைப் படியவைக்கின்றன.

எச். என். மோர்சு (H. N. Morse), ஜே.சி டபிள்யூ. ஃபிரேசர் (J. C. W. Frazer) என்னும் இருவரும் சவ்வை ஒழுங்காகவும்

வலுவுள்ளதுமாகப் படியவைக்க மின்முறையைப் பயன்படுத்தினர். (படம் 8.1) பிளாட்டினம் மின்முனைகள் படத்தில் காட்

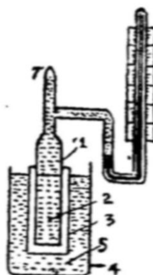


ஒருகூறு புகவிடும் சவ்வைத் தயாரித்தல்

படம் 8-1

டியபடி வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. சவ்வு முழுவதும் படிந்த பிறகு மின் தடை (Resistance) கூடுகிறது. இதனைக் கால்வனு மீட்டர் அல்லது மின்மணியால் (Electric bell) அறியலாம். சவ்வு படிந்த குவளையை எடுத்து நீரிற்கழுவிப் படிந்த சவ்வு சரியாவெனச் சோதனை செய்து பிறகு வாலை வடிநீரில் (distilled water) வைக்கப்படுகிறது.

சில வேளைகளில் கால்சியம் பாஸ்பேட் (Calcium phosphate) சவ்வும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. **சவ்வூடு பரவலழுத்தத்தை அளத்தல் :** சிறப்பான முறைகளாவன (அ) ஃபெப்ஃபர் (Pfeffer)

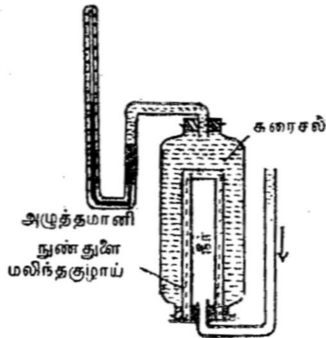


பெப்ஃப்பர் சாதனம்
சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் அளத்தல்

படம் 8.2

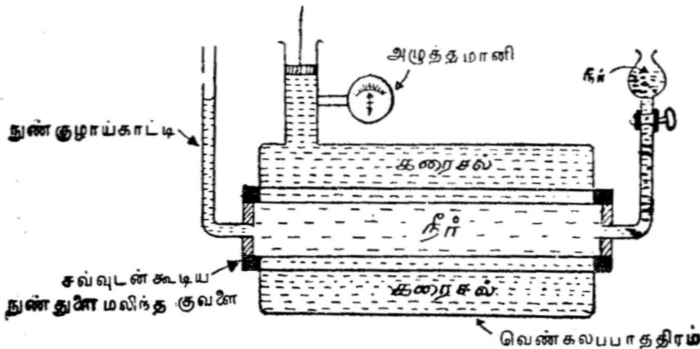
முறை (ஆ) மோர்சு-பிரேசர் முறை (இ) பெர்க்லி (Berkeley) ஹார்ட்லி (Hartley) முறை.

ஃபெப்ஃபர் முறையில் ஃபெர்ரோசயனேடு சவ்வுடைய நுண்துளை மலிந்த குவளையில் நீர்த்தகரைசலை எடுத்துக்கொண்டு வெளியில் நீரில் வைத்தால் பல நாட்கள் கடந்த பிறகு சமநிலை உண்டாகும் (படம் 8.2). இதை நுண்துளைக் குவளைமேற் பொருத்தப்பட்ட நீள்குழாய் அழுத்தமானியால் (Manometer) அளக்கலாம். சில வேளைகளில் சவ்வு கிழிந்துவிடுகிறது. இதனைத் தடுக்க மோர்சு, பிரேசர் ஆகிய இருவரும் நுண்துளை மலிந்த குவளையைத் தலைகீழாக வைத்துக் குவளையினுள்ளே நீரையும் வெளியில் வெண்கலப் (Bronze) பாத்திரத்தில் கரைசலையும் வைத்தார்கள். படம் (8.3)ஐப் பார்க்க. கரைசலிருக்கும் பாத்திரத்தில் அழுத்தமானி பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. இதனால் சவ்வு கிழிவதை ஒருவாறு தடுக்க முடிகிறது. ஆனல் இவ்விரு முறைகளிலும் சமநிலை உண்டாகப் பல நாட்களாகின்றன. சோதனையின்போது கரைசலின் அடர்வு மாறுகிறது. இந்த இடையூறுகளை நீக்கி பெர்க்லி-ஹார்ட்லி ஆகிய இருவரும் முற்றிலும் மாறுபட்ட முறையைக் கையாண்டனர்.



மோர்ஸ் பிரேசர் சாதனம்
மிகை சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் அளத்தல்

படம் 8.3



பெர்க்லி—ஹார்ட்லி சவ்வூடு பரவல் அழுத்தமானி

படம் 8.4

பெர்க்லி-ஹார்ட்லி முறையால் காலதாமதமின்றிச் சவ்வூடு பரவலழுத்தத்தை அளக்கலாம். சோதனையின்போது கரைசலின் அடர்வு மாறுவதில்லை; சவ்வும் உடையாது. சவ்வுடன்கூடிய நுண்துளைமலிந்த குவளை இதிலும் இருக்கிறது. மற்றக் கருவிகள் யாவும் வெண்கலத்தாலானவை. அழுத்தத்தைக் கொடுக்க ஒரு பம்பும் (Pump) அழுத்தத்தை அளக்க அழுத்தமானியும் உள்ளது. (படம் 8-4) நீரின் மட்டத்தைக்குறிக்க ஒரு நுண்குழாய் பக்கத்தில் பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. இதில் நீரின் மட்டம் மாறுமலிருக்கும் போது அழுத்தமானியால் அளந்து சவ்வூடுபரவலழுத்தம் அளக்கப்படுகிறது.

சவ்வூடு பரவலழுத்தம் (Osmotic pressure) சமன்பாடு :

துல்லியமான கரைப்பானையும் அதன் நீர்த்தகரைசலையும் ஒரு கூறுபுகவிடும் சவ்வினற் (Semipermeable membrane) பிரிக்க. ஒருமோல் தனிக்கரைப்பானின் வேதியழுத்தத்திற்கும் (Chemical potential μ) கரைசலிலுள்ள கரைப்பானின் வேதியழுத்தத்திற்குமுள்ள வேறுபாடு

$$-RT\, ln \frac{P^{\circ}}{P} = -\Pi \overline{V}$$

P° – தனிக்கரைப்பானின் ஆவியழுத்தம்

P_2 – கரைசலின் ஆவியழுத்தம்

$\overline{V}$— ஒரு மோல் கரைப்பானின் கன அளவு

N_1—கரைப்பானின் மோலார் பின்னம்

N_2—கரைபொருளின் மோலார் பின்னம்

$$N_2 \approx \frac{n_2 \text{ (கரை பொருள் மோலில்)}}{n_1 \text{ (கரைப்பான் மோலில்)}}$$

ராவல்ட் விதியின்படி $\frac{P^{\circ}}{P} = \frac{1}{N_1}$

$$\Pi \overline{V} = -RT\, ln\, N_1$$
$$= -RT\, ln\, (1 - N_2)$$

கரைசல் நீர்த்திருக்கும் பொழுது

$$\Pi \overline{V} = -RT\,(-N_2)$$
$$= RTN_2 = RT\frac{n_2}{n_1}$$

$n_1 \overline{V} = v \quad \therefore \; \Pi v = n_2 RT$ — வான்ட்ஹாப்பின் சவ்வூடு பரவலழுத்தச் சமன்பாடு.

கணக்கு :—ஒரு லீட்டர் கரைசலில் 10 கிராம் அங்ககச் சேர்மம் கரைக்கப்படுகிறது. அதன் சவ்வூடு ப்ரவலழுத்தம் 1.31 வா.ம.அ. 0°Cல் அங்ககச் சேர்மத்தின் மூலக்கூறு எடை யாது?

$$\Pi v = n R T = \frac{g}{M} R T$$

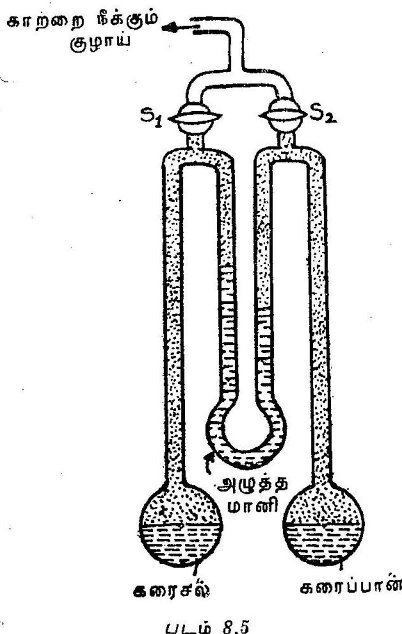
$$1{\cdot}31 \times 1 = \frac{10}{M} \times 0{\cdot}0821 \times 273$$

v—லீட்டரில் கரைசலின் கன அளவு
g—கரைபொருள் எடை
M—கரைபொருளின் மூலக்கூறெடை எண்

$$M = \frac{10 \times 0{\cdot}0821 \times 273}{1{\cdot}31} = 171$$

ஆவியழுத்தத்தை அளப்பது :—மூன்று முறைகள் சிறப்பானவை (1) வகைக்கெழு அழுத்தமானிமுறை (Differential Manometer method) (2) **ஆஸ்டு வால்டு-வாக்கர்** இயக்கமுறை (Ostwald-Walker Dynamic method) (3) சம ஆவியழுத்த முறை (Isoteniscope method).

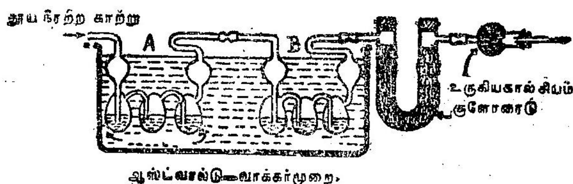
1. வகைக்கெழு அழுத்தமானி முறை — தூய்மையான கரைப்பானும் கரைசலும் (8-5) படத்தில் காட்டியபடி இரு குமிழிகளிலும் எடுத்துக் கொள்ளப் படுகின்றன. நடுவிலிருக்கும் U-குழாய் அழுத்தமானியாகும். β-புரோமோநாஃப்தலீன் (β—bromo-naphthalene) அல்லது n-டை பூடைல் ப்தாலேட் (n — dibutyle phthalate) போன்ற அடர்த்தி குறைந்த ஆவியாக மாறாத நீர்மம் அழுத்தமானி நீர்மமாகப் பயன்படுத்தப் படுகிறது. துணைக்கருவி முழுவதும் கண்ணாடியாலானது. வெப்பநிலைக் காப்பானில் (Thermostat) சோதனையின் போது வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. துணைக்கருவியினுள் உள்ள காற்று மெதுவாக வெளியேற்றப் படுகிறது. பிறகு S_1, S_2 என்னும் அடைப்பான்கள் மூடப்படுகின்றன. சமநிலைக்கு வந்த பிறகு அழுத்தமானியின் இருமட்டங்



படம் 8.5

வேறுபாடும் தொலைநோக்கி (Telescope)யால் அளக்கப்படுகிறது. இம்முறையால் ஆவியழுத்த வேறுபாடு 0·01 மி.மீ. Hg வரை அளக்கலாம்.

2. **ஆஸ்டுவால்டு-வாக்கர் இயக்கமுறை** :—தூய்மைப்படுத்தப்பட்ட நீரற்ற காற்று மெதுவாக முதலில் எடைதெரிந்த கரைசலுள்ள கண்ணாடிக் குமிழிகளின் வழியே செலுத்தப்பட்டு இரண்டாவதாக எடை தெரிந்த கரைப்பானுள்ள கண்ணாடிக் குமிழிகளின் வழிமய செலுத்தப்படுகிறது. படம் 8.6ஐப் பார்க்க. கரைப்



ஆஸ்ட்வால்டு-வாக்கர்முறை.

படம் 8·6

பான் நீராகவிருந்தால் கடைசியாக எடை தெரிந்த உருகிய கால்சியம் குளோரைடுகளையுடைய U-குழாய் வழியாக அதே காற்று வெளிச் செலுததப்படுகிறது. பிறகு கரைசற்குமிழ்கள் கரைப்பான் குமிழ்கள் கால்சியம குளோரைடு குழாய் ஆகியவைகளின் எடைகள் ஒவ்வொன்றுகக் கண்டுபிடிக்கப்படுகின்றன.

கரைசற்குமிழிகளின் எடை இழப்பு $= W_1 \propto P$

P — கரைசலின் அழுத்தம்

கரைப்பான் குமிழ்களின் எடை இழப்பு $= W_2 \propto P^\circ - P$

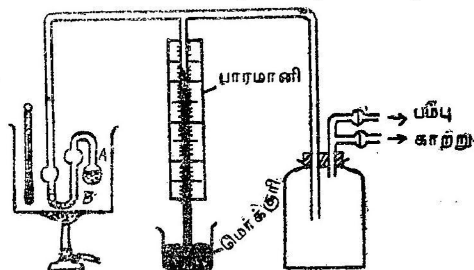
Pº—கரைப்பானின் ஆவியழுத்தம்

$$\frac{W_2}{W_2+W_1} = \frac{P^\circ - P}{P^\circ}$$

கால்சியம் குளோரைடு குழாயின் எடை ஏற்றம் $= W_2 + W_1$ இது சோதனையைச் சரிபார்க்கப் பயனுள்ளதாகும். இரு குமிழிகளும சோதனையின்போது வெப்பநிலைக்காப்பானில் வைக்கப்பட்டிருக்க மவண்டும்.

3. **சம ஆவியழுத்த முறை** :—இம்முறைக்கு **ஸ்மித்து-மென்சீஸ்** (Smith and Menzies) முறையென்றும் பெயர். A என்னுஞ் சிறு கண்ணாடிக் குமிழியில் (சுமார் 2 செ.மீ. விட்டமுள்ளது) பாதிவரை கரைப்பானாவது கரைசலாவது எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். B-என்னும் U-குழாயில் 3—4 க.செ.மீ. நீர்மம் (கரைப்பான்) வைக்கப்பட்டு இருக்கிறது. A, B ஆகியவை இரண்டும் வெப்பநிலைக் காப்பானில் வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

நடுவில் பாதரச ஆவியழுத்தமானி இருக்கிறது. அதற்குப் பக்கத்திலிருக்கும் பெரிய கண்ணாடிச் சாடியில் பொருத்தப்பட்டிருக்கும் குழாயின் வழியாகப் பம்பினால் (Pump) காற்றை உறிஞ்சினால் A-யிலுள்ள நீர்மம் கொதிக்கத் தொடங்குகிறது. பிறகு காற்று என்று போடப்பட்டிருக்கும் குழாய் வழியாகச் சிறிது



ஐசோடெனிஸ் கோப் முறை. ஆவி அழுத்தம் அளத்தல்

படம் 8.7

காற்றை உள்ளேவிட்டு U-குழாயின் இரு பக்கங்களிலும் நீர்ம மட்டம் சமமாக இருக்கும்படி செய்யப்படுகிறது. அப்போது A-யிலிருக்கும் நீர்மத்தின் ஆவியழுத்தம் = வா.ம.அ — ஆவியழுத்தமானியில் காட்டும் அழுத்தம்.

ராவல்ட் விதி (Raoult's law) :

குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் கரைசலிலுள்ள கூறுகளின் பகுதி (constituents) ஆவியழுத்தத்தைப்பற்றி விளக்குவது இவ்விதி. இலட்சியக் கரைசல்கள் இவ்விதியைப் பின்பற்றுகின்றன. இவ்விதிப்படி கரைசலிலுள்ள ஒரு கூறினுடைய 'பகுதி ஆவியழுத்தம்' அந்த வெப்பநிலையில் அக்கூற்றினுடைய தனி ஆவியழுத்தத்தையும் அக்கூற்றினுடைய மோலார் பின்னத்தையும் பெருக்கிவந்த பெருக்குத் தொகையாகும்.

$$P = P^\circ N_1 \qquad \text{—(1)}$$

N_1 - கரைப்பானின் மோலார் பின்னம்

P - கரைசலின் மேலுள்ள ஆவிப் பகுதியழுத்தம்

P° - கூறினுடைய தனி ஆவியழுத்தம்

கரைசலிலுள்ள கரைபொருள் சர்க்கரை, உப்பு போன்ற ஆவியாக மாறாதவையாக இருப்பின் P என்பது கரைப்பானின் ஆவிப்பகுதியழுத்தத்தைக் குறிக்கும். எப்போதும் N_1 ஒன்றுக்குக் குறைவானதால் $P < P^\circ$

$$P = P^\circ (1 - N_2) \qquad \text{—(2)}$$

N_2 = கரைபொருளின் மோலார் பின்னம்

$P^\circ - P = \triangle P$ என்று எடுத்துக்கொண்டு (2) ஆவது சமன்பாட்டைப் 'P'க்காக ஈடுசெய்தால்

$$\frac{\Delta P}{P^\circ} = \frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{P_0 - P_0 + P_0 N_2}{P_0} = N_2 \qquad \text{—(3)}$$

$\frac{\Delta P}{P}$ என்பதைத் தழுவிய ஆவியமுத்தக் குறைவு

(Relative lowering of Vapour pressure) என அழைப்பர்.

(3)ஆவது சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{\frac{W_2}{M_2}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2}}$$

W_1 - கரைப்பானின் நிறை
W_2 - கரைபொருளின் நிறை
M_1 - கரைப்பானின் மூலக்கூறெடை
M_2 - கரைபொருளின் மூலக்கூறெடை

கரைசல் மிகவும் நீர்த்தகரைசலாக விருப்பின் வலது பக்கத்தின் பின்னக் கீழ் இலக்கத்தில் $\frac{W_2}{M_2}$ ஐ விட்டுவிடலாம். பிறகு

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{W_2}{M_2} \quad \frac{M_1}{W_1}$$

கணக்கு : கொடுக்கப்பட்ட கரைசலின் ஆவியமுத்தம் 17.42 மி.மீ. Hg. அதே வெப்ப நிலையில் கரைசலிலுள்ள கரைப்பானான நீரின் தனி ஆவியமுத்தம் 17·51 மி.மீ. Hg. கரைசலின் அடர்வு 53·9 கிராம்/லீட்டர் கரைபொருளின் மூலக்கூறு எடை எண் யாது?

$$\frac{\Delta P}{P^\circ} = N_2 \approx \frac{W_2\ M_1}{M_2\ W_1}$$

$$\frac{17{\cdot}51 - 17{\cdot}42}{17{\cdot}51} = \frac{53{\cdot}9 \times 18}{M^2 \times 1000}$$

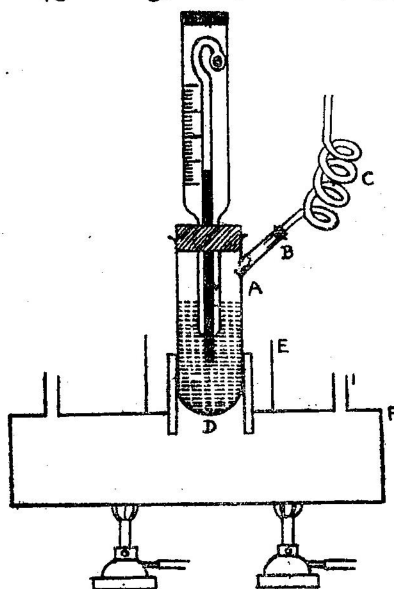
$$0{\cdot}09 \times 1000\ M_2 = 17{\cdot}51 \times 18 \times 53{\cdot}9$$

$$M_2 = 182{\cdot}1$$

கொதிநிலை ஏற்றம் : இதைக் கணக்கிட மூன்று முறைகள் கையாளப்படுகின்றன. 1. **பெக்மன் முறை** (Beckmann's Method) 2. **லாண்ட்ஸ்பெர்க்கர் முறை** (Landsberger Method) 3. **காட்ரெல் முறை** (Cottrell Method)

பெக்மன் முறை : A-என்பது கொதிநிலைக்குழாய். அதனடியில் D-என்னும் பிளாட்டினக்கம்பி பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. இது நீர்மத்தை மிகைவெப்பநிலைக்குப் (Superheating) போக விடாமல் தடுக்கிறது. பக்கவாட்டில் C-என்னுங் குளிர்கலம் (Condenser) B-என்னும் இடத்தில் பொருத்தப்பட்டிருக்கிறது. கொதிநிலைக் குழாயைச் சுற்றி கண்ணாடியில் செய்த மேலுறை E-இருக்கிறது. கொதிநிலைக் குழாய் மின்னோட்ட முறையால் கு

செய்யப்படுகிறது. சுமார் 20 கிராம் தெரிந்த எடை கரைப்பான் A-ல் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. மாறுத வெப்பநிலை வரும் வரை சூடுபடுத்தப்படுகிறது. இது கரைப்பானின் கொதிநிலை. கொதிநிலை பெக்மன் வெப்பமானியால் அளக்கப்படுகிறது. 0·2 – 0 5 கிராம் (மூலக்கூறு எடை எண் வேண்டிய) திடப்



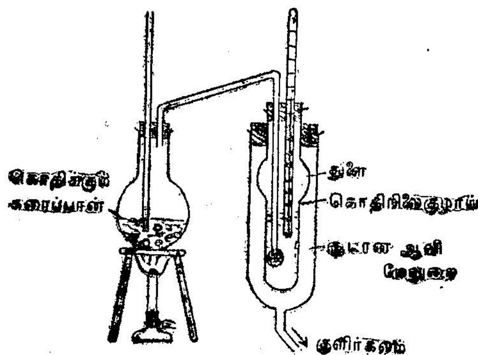
கொதிநிலை சாதனம்

படம் 8.8

பொருளைச் சரியான எடையை அறிந்த பிறகு கரைப்பானுள்ளே போடவேண்டும். சூடுபடுத்தி மறுபடியும் வெப்பநிலை மாறுத அளவுக்கு வந்தபிறகு முன்போலவே அளக்கப்படுகிறது. இவ்விரண்டு வெப்பநிலைகளினிடையேயுள்ள வேறுபாடு வெப்பநிலை ஏற்றமாகும்.

லாண்ட்ஸ் பெர்க்கர் முறை: இது ஒரு எளிய முறை. சோதனைச்சாலையில் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படும் முறை. உள்ளிருக்கும் கொதிநிலைக் குழாயில் அளவுக்குறியீடுகள் க.செ.மீ. செய்யப்பட்டு இருக்கின்றன. இதில் 5—7 க.செ.மீ. கரைப்பானை வைக்கவேண்டும். இது தக்கையால் மூடப்பட்டு உள்ளது. தக்கையின் வழியே 0·01°C குறியீடுகள் உள்ள வெப்பமானியும் பலதுளைக் குமிழுடன் கூடிய குழாயொன்றும் உள்ளே செல்லுகின்றன. அடிப்பாகம் உருண்டை வடிவுள்ள குடுவையில் கரைப்பானைக் கொதிக்க

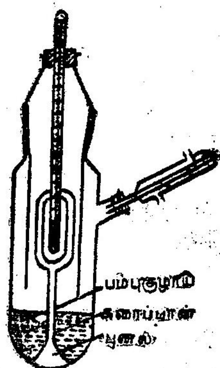
வைத்து ஆவியை மேலே சொன்ன குழாயின் வழியாக வெளியிலிருந்து உள்ளே செலுத்தவேண்டும். சிறிது ஆவி குளிர்ந்து நீர்மமாகிறது. பிறகு கரைப்பான் கொதிக்கிறது. வெப்பநிலை மாறாதபொழுது கொதிநிலையைக் குறிக்கவேண்டும். 0.2—0.5 கிராம் கரைபொருளை நிறுத்து உள்ளே கரைப்பானிற்போட்டு மீண்டும்



படம் 8.9

ஆவியைச்செலுத்திக் கரைசலின் கொதிநிலையைக் குறிக்கவேண்டும். வெப்பமானியையும் குமிழ்க்குழாயையும் கரைசலைவிட்டுத் தூக்கி விட்டு கரைசலின் கன அளவைக் குறிக்கவேண்டும். இதிலிருந்து கரைப்பானின் எடையை அறியலாம். தெரிந்த எடையுள்ள கரை பொருளை மேலும் அதே கரைசலிற்போட்டு வெப்பநிலையைக் குறிக்கலாம்.

காட்ரெல் முறை : இம்முறையில் மிகைவெப்பநிலை (Super heating)யைத் தவிர்க்கலாம். மற்ற முறைகளில் கரைசலின் கொதிநிலையை அளக்க வெப்பமானியானது கரைசலில் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது இதனால் மிகைவெப்பநிலை ஏற்படும் **காட்ரெல் முறையில்** வெப்பமானியின் குமிழ் நீர்மட்டத்திற்கு மேல் வைக்கப்பட்டுள்ளது. தெரிந்த எடையுள்ள கரைப்பான் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. B-என்னும் பிளாட்டினக் கம்பியிலிருந்து கொதிக்கும் திரவம் படத்தில் (படம் 8-10) காட்டியபடிச் சிறு

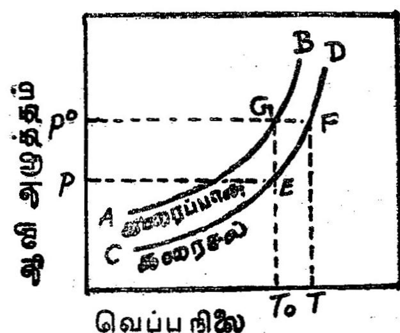


காட்ரெல் கொதிநிலை சாதனம்

படம் 8.10

குழாயின் வழியாக வெப்பமானியிற் குமிழ்மேல் தெளிக்கிறது. வெப்பநிலை மாறாமலிருக்கும்போது கொதிநிலையைக் குறிக்க வேண்டும். ஆவியாகிய கரைப்பான் குளிர் கலத்தால் குளிர்விக்கப்பட்டுத் திரும்பிவரும். வெப்பத்தை வெளிவிடாமற்காக்கத் திரைபோன்ற ஒரு கண்ணாடிமூடி தணைக்கருவியின் வாயில் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. 0.2—0.5 கிராம் மூலக்கூறுநிறை எண் கண்டுபிடிப்பதற்கு வேண்டிய கரைபொருளை சரியான எடையறிந்து கரைப்பானுடன் சேர்க்கவேண்டும். பிறகு மேலே சொன்னவாறு மீண்டும் கொதிநிலையைக் குறிக்கவேண்டும்.

கொதிநிலை ஏற்றம் (Elevation of Boiling point) **சமன்பாடு** - படத்தில் AGB-என்பது கரைப்பானின் ஆவியழுத்தக் கோடு CEFD-என்பது கரைசலின் ஆவியழுத்தக்கோடு. E, F என்னும்



கரை பொருளினால்
கொதி நிலை உயர்வு

படம் 8·11

இரு புள்ளிகள் கரைசலின் ஆவியழுத்தக் கோட்டிலிருக்கின்றன. இவைகளை கிளாசியஸ்-கிலேபிரான் சமன்பாட்டினால் இணைக்கலாம்.

$$ln \frac{P_0}{P} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{T - T_0}{TT_0}\right)$$

ΔH – மோலார் ஆவி வெப்பம்

கரைசல் மிகவும் நீர்த்த (dilute) நிலையிலிருக்கும் போது ΔH என்பது கரைப்பானின் மோலார் ஆவி வெப்பமாகும். T-க்கும் T_0-க்கும் வேறுபாடு பெரிதுமிருக்காது. ஆகவே

$$ln \frac{P_0}{P} = \frac{\Delta H \, \Delta T}{RT^2}$$ ΔT—கொதிநிலை ஏற்றம்

ரவோல்ட் விதியின் படி

$$\frac{Po}{P} = \frac{1}{N_1}$$ N_1—கரைப்பானின் மோலார் பின்னம்

$$\therefore ln\frac{Po}{P} = - ln\, N_1 = - ln\,(1 - N_2)$$ N_2 - கரை பொருளின் மோலார் பின்னம்

$$N_2 \approx \frac{n_2}{n_1}$$

N_2 - மிகச்சிறியதாக இருக்கும்போது
$ln\,(1 - N_2)$வை $- N_2$ என்று

$$\left[ln\;(1 - N_2) = - N_2 - \frac{N_2{}^2}{2} - \frac{N_2{}^3}{3} - \ldots\ldots\ldots\right]$$

வைத்துக் கொள்ளலாம்.

$$\therefore ln\frac{Po}{P} = -(-N_2) = N_2 \approx \frac{n_2}{n_1}$$

n_2—கரைபொருள்—மோலில்
n_1—கரைப்பான்—மோலில்

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\Delta H\,\Delta T}{RT^2}$$

$$\Delta T = \frac{RT^2\,n_2}{n_1\,\Delta H} = \frac{RT^2\,\frac{W_2}{M_2}}{\frac{W_1}{M_1}\,\Delta\,H}$$

மேலெண்ணையும் கீழெண்ணையும் 1000-ஆல் பெருக்கினால்

$$\Delta T = \frac{RT^2\,\frac{W_2}{M_2} \times 1000}{\Delta H \times \frac{1000 \times W_1}{M_1}}$$

$$\frac{\Delta H}{M_1} = l$$ ஒரு கிராமின் உள்ளுறை வெப்பம்

$$\frac{RT^2}{1000l} = Kb.$$ Kb என்னும் மாறிலியை மோலால்

'கொதிநிலை ஏற்றம் மாறிலி' (Molar boiling point elevation constant) என்றழைப்பர். இதன் வரைவிலக்கணம்; ஒரு மோல் கரை பொருள் 1000 கிராம் கரைப்பானில் கரைந்து இருக்கும் போது கொடுக்கும் கொதிநிலை ஏற்றம் மோலார் கொதிநிலை ஏற்றமாகும்.

$$\Delta T = \frac{1000 Kb\,W_2}{W_1\,M_2}$$

கணக்கு—நீரின் கொதிநிலை 100°C. அதன் ஆவியாதல் உள்ளுறை வெப்பம் 530 கலோரி/கிராம். அதன் மோலார் கொதிநிலை ஏற்றம் மாறிலி யாது?

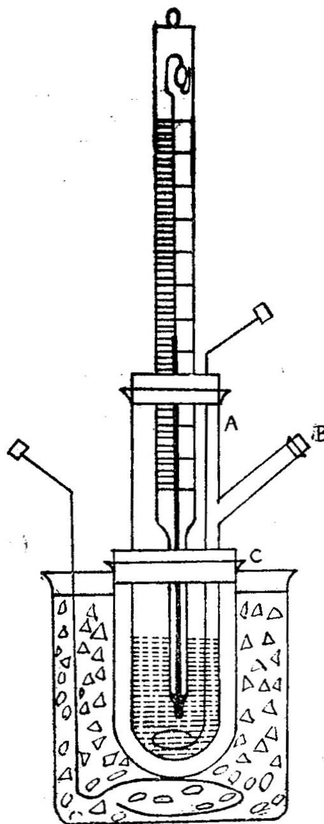
$$Kb = \frac{RT^2}{1000l} \quad Kb = \frac{1 \cdot 987 \times 373 \times 373}{1000 \times 530} = 0 \cdot 51^\circ$$

கணக்கு :—0.512 கிராம் அங்ககச் சேர்மத்தை 50கி. கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு கரைப்பானில் கரைத்துக் கொதிநிலை ஏற்றம் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. அதன் மதிப்பு 0.401°C. CCl_4-ன் Kb = 5.03 அங்ககச் சேர்மத்தின் மூலக்கூறெடை எண் யாது ?

$$\Delta T = \frac{1000 \ KbW_2}{W_1 \ M_2} = \frac{5 \cdot 03 \times 1000 \times 0 \cdot 512}{50 \times M_2}$$

$$M_2 = \frac{5 \cdot 03 \times 1000 \times 0 \ 512}{50 \times 0 \cdot 401} = 128 \cdot 0$$

உறைநிலைத் தாழ்வு மூன்று :— சிறப்பானது பெக்மன் முறையே யாகும். இம்முறையாவது : A என்னும் உறைநிலைத் தாழ்வுக்குழாய் C என்னும் மற்றொரு பெரியகுழாயினுள் வைக்கப்பட்டுள்ளது. Aயில் உள்ள B–பக்கக் குழாய் வழியே கரைபொருளை உள்ளே போடலாம். A-தக்கையால் மூடப்பட்டுள்ளது. இத் தக்கையின் வழியே **பெக்மன் வெப்பமானி**யும் கலக்கியும் (Stirrer) செருகப்பட்டுள்ளன. C-என்னுங் குழாய் உறைநிலைக் கலவை (Freezing mixture)யுள்ள பெரிய கண்ணாடிப் பாத்திரத்தின் நடுவிற் படத்திற் (8-12) காட்டியபடி வைக்கப்பட்டுள்ளது. உறைநிலைக் கலவையின் வெப்பநிலையானது கரைசலின் வெப்பநிலைக்கும் 3°—5°க்குக் கீழ் இருக்கவேண்டும். கரைப்பானைக் கலக்கிக் கொண்டேயிருந்தால் வெப்பநிலை குறைந்துகொண்டே வந்து பிறகு சிறிது ஏறி மாறுமல் ஒரே இடத்தில் நிற்கும். இதுவே கரைப்பானின் உறைவெப்பநிலை. எடை தெரிந்த கரைப்பொருளைப் பக்கக்குழாய் வழியே போட்டு நன்ருகக் கலக்கி அதனுல் உண்டான



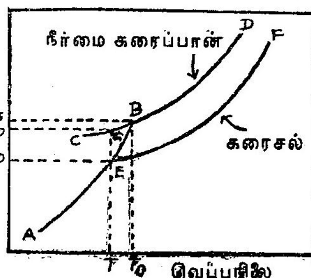
உறைநிலை சாதனம்

படம் 8.12

கரைசலின் உறைநிலையை மேற்கண்டவாறு கண்டு பிடிக்க வேண்டும்.

உறைநிலைத்தாழ்வு முறையில் பொருள் சிதையாது. வேதி வினை ஏற்படாது. ஆகையால் இம்முறை மூலக்கூறெடை எண்களைக் கண்டுபிடிக்கப் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

உறைநிலைத்தாழ்வு (Depression of freezing point) சமன்பாடு:- கரைசலின் உறைநிலை என்பது திடநிலையில் உள்ள கரைப்பான் கரைசலுடன் சமநிலையில் இருக்கும் வெப்பநிலையாகும். கொதிநிலை ஏற்றம்போல் உறைநிலைத் தாழ்வும் கரைபொருள் கரைவதால் ஏற்படும் கரைப்பானின் ஆவியழுத்தத் தாழ்வால் ஏற்படுவதாகும்.



கரைபொருளினால் உறை நிலை தாழ்வு

படம் 8·13

G, B என்னும் புள்ளிகள் நீர்மக் கரைப்பானின் ஆவியழுத்தக் கோட்டில் (படம் 8-13) இருக்கின்றன.

$$ln\frac{P_s}{P^o} = \frac{\Delta H_V (T_O - T)}{RT^2} \qquad —(1)$$

E, B என்னும் புள்ளிகள் பதங்கமாதல் (Sublimation) கோட்டில் இருக்கின்றன. EF – என்பது கரைசலின் ஆவியழுத்தக்கோடு

P° – கரைப்பானின் ஆவியழுத்தம்

P_s – திடகரைப்பானின் ஆவியழுத்தம்

ΔH_V = கரைப்பானின் (மோலார்) ஆவிவெப்பம்

$$ln\frac{P_s}{P} = \frac{\Delta H_S (T_O - T)}{RT^2} \qquad —(2)$$

P – கரைப்பானின் ஆவியழுத்தம்

ΔH_S – மோலார் பதங்கமாதல் வெப்பம்

$T_O - T = \Delta T$

2-ஐ 1-லிருந்து கழித்தால்

$$ln\frac{P}{P^\circ} = \frac{(\Delta H_V - \Delta H_S)\,\Delta T}{RT^2}$$

$\Delta H_S - \Delta H_V$-உருகுதல் அல்லது உறைநிலை மோலார் வெப்பம்

$$ln\frac{P}{P^\circ} = \frac{-\Delta H_f \Delta T}{RT^2}$$

$$\ln \frac{P^{\circ}}{P} = \frac{\Delta H_f \, \Delta T}{RT^2}$$

$$\ln \frac{P^{\circ}}{P} = -\ln N_1 = -\ln(1 - N_2) = N_2 \approx \frac{n_2}{n_1}$$

N_1—கரைப்பானின் மோலார் பின்னம்
N_2—கரைபொருளின் மோலார் பின்னம்
n_2—கரைபொருள்-மோலில்
n_1—கரைப்பான்-மோலில்

$$\frac{\frac{W_2}{M_2}}{\frac{W_1}{M_1}} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\Delta H_f \, \Delta T}{RT^2}$$

$$\Delta T = \frac{RT^2 \frac{W_2}{M_2}}{\Delta H_f \frac{W_1}{M_1}}$$

1000-ஆல் மேலும் கீழும் பெருக்கப்பட்டால்

$$\Delta T = \frac{RT^2 \frac{W_2}{M_2} \times 1000}{\Delta H_f \, 1000 \frac{W_1}{M_1}}; \quad \frac{\Delta H_f}{M_1} = l = \text{ஒரு கிராமின் உள்ளுறை வெப்பம்}$$

$$\Delta T = \frac{RT^2 \frac{W_2}{M_2} \times 1000}{1000 l \, W_1} = \frac{1000 \, K_f \, W_2}{W_1 \, M_2}$$

$$\frac{RT^2}{1000 \, l} = K_f \ (\text{மாறிலி})$$

மோலார் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி (K_f) என்பது ஒரு மோல் கரைபொருள் *1000* கிராம் கரைப்பானில் கரைந்திருக்கும் போது கொடுக்கும் உறைநிலைத் தாழ்வாகும்.

கணக்கு : நீரின் உறைநிலை 0°C. அதன் உருகுதல் உள்ளுறை வெப்பம் *80* கலோரி/கிராம். அதன் உறைநிலைத் தாழ்வு மாறிலி யாது ?

$$K_f = \frac{RT^2}{1000 \, l}; \quad K_f = \frac{1 \cdot 987 \times 273 \times 273}{1000 \times 80}$$

$$= 1 \cdot 86 \,{}^{\circ}C/\text{மோல்}/1000 \text{ கிராம்}$$

கணக்கு : பென்சீனில் எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட அங்ககச் சேர்மத்தின் 1% கரைசலானது 0·41°C உறைநிலைத்தாழ்வு கொடுக்

கிறது. பென்சீனின் $K_f = 5{\cdot}12°$ / கிலோகிராம் / மோல். அங்ககச் சேர்மத்தின் மோலார் எடை எண் யாது?

$$\Delta T = \frac{1000\ K_f\ W_2}{W_1\ M_2}$$

$$M_2 = \frac{1000\ K_f\ W_2}{W_1\ \Delta T} = \frac{1000 \times 5{\cdot}12 \times 1}{100 \times 0{\cdot}41} = 125$$

ராஸ்ட்டு நுண்ணளவு முறை (Rasts' micro method) :

காம்ஃபரின் (Camphor) மோலார் உறைநிலைத்தாழ்வு மிக அதிகம். காம்ஃபரின் பெரும்பாலான அங்ககச் சேர்மங்கள் கரைகின்றன. மிகச்சிறிய அளவு கரைபொருளை 10—15 பங்கு எடையுள்ள காம்ஃபருடன் கலந்து அரைத்து உருக்கி மறுபடியும் அரைத்து நுண்குழாயில் எடுத்து உருகு நிலையைக் காண வேண்டும். இது கரைசலின் உருகுநிலையாகும். காம்ஃபரின் உருகுநிலையும் அறியவேண்டும். காம்ஃபருக்கு மோலார் உருகு நிலைத்தாழ்வு (1000 கிராம் கரைப்பானில்) 40 ஆகும்.

காம்ஃபருக்கு மாறாக ஹெக்சாகுளோரஈதேனையும் ($K_f = 47.7$) பயன்படுத்தலாம்.

அசாதாரண மூலக்கூறு எடைகள் (Abnormal Moleeular Weights) :

மேற்கூறிய முறைகளில் மூலக்கூறு எடையெண்கள் கண்டு பிடிக்கப்பட்டபொழுது சில கரைபொருள்களின் மூலக்கூறு எடையெண்கள் அதன் வாய்பாடு மூலக்கூறு எடையெண்ணைவிட மிகக் கூடியோ மிகக் குறைந்தோ காணப்பட்டது. முன்னமே கூறியபடி தொகைசார் பண்புகள் யாவும் கரைசலிலுள்ள துகள் களின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்தது. அந்த எண்ணிக்கை அயனியாதல் மூலம் கூடலாம். இணக்கத்தின் மூலம் குறையலாம். துகள்களின் எண்ணிக்கை கூடினால் மூலக்கூறெடை எண் குறையும். துகள்களின் எண்ணிக்கை இணக்கத்தால் குறைந்தால் மூலக்கூறெடை எண் கூடும்.

$$\frac{1}{i} = \frac{\text{சோதனையால் வருவித்த மூலக்கூறெடையெண்}}{\text{வாய்பாடு மூலக்கூறெடையெண்}}$$

$$= \frac{\text{சாதாரண நிலையில் துகள்களின் எண்ணிக்கை}}{\text{பிரிகை அல்லது இணக்கத்திற்குப் பிறகு துகள்களின் எண்ணிக்கை}}$$

பிரிகை : அமிலங்கள், காரங்கள், உப்புக்கள் யாவும் கரைசலில் அயனியாகின்றன. எடுத்துக்கொண்டது ஒரு மூலக் கூறெனக் கொள்வோம். α - என்பது பிரிகை வீதமாகவும்

n - என்பது ஒரு மூலக்கூறினுடைய பிரிகையாற் கிடைக்கும் அயனியின் எண் என்றும் கொண்டால்

$$1+\overline{n-1}\,\alpha = \text{மொத்தத் துகள்கள்}$$

$$\frac{1+(n-1)\,\alpha}{1} = i \text{ (வான்ட்ஹாஃப் குணகம்)}$$

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$$

$$\frac{\text{சோதனையில் சவ்வூடு பரவலழுத்தம்}}{\text{இலட்சியச் சவ்வூடு பரவலழுத்தம்}}$$

$$= \frac{\text{சோதனையில் கொதிநிலை ஏற்றம்}}{\text{இலட்சியக் கொதிநிலை ஏற்றம்}}$$

$$= \frac{\text{சோதனையில் உறைநிலைத் தாழ்வு}}{\text{இலட்சிய உறைநிலைத் தாழ்வு}} = i$$

கணக்கு: 0·452 கிராம் $Ag\,NO_3$ 42·6 கிராம் நீரில் 0·212° உறைநிலைத் தாழ்வைக் கொடுக்கிறது. **வான்ட்ஹாஃப்** 'i' யாது? பிரிகை வீதம் யாது? $K_f = 1{\cdot}85$.

$$\text{சோதனையில் மூலக்கூறெடை எண்} = \frac{1000 \times 1{\cdot}85 \times 0{\cdot}452}{0{\cdot}212 \times 42{\cdot}6} = 92{\cdot}6$$

$$\text{வாய்பாடுப் படி } Ag\,NO_3 = 108+14+48 = 170$$

$$Ag\,NO_3 = Ag^{+} + NO_3^{-}$$

$$i = \frac{170}{92{\cdot}6} = 1{\cdot}835$$

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1{\cdot}835-1}{2-1} = 0{\cdot}835 \text{ அல்லது } 83{\cdot}5\%$$

இணக்கம் :—சில அங்ககச் சேர்மங்கள் நீரில் கரைத்தால் இணக்கத்தைக் (association) கொடுக்கின்றன. இதனால் சோதனை வாயிலாகக் கிடைக்கப்பெற்ற மூலக்கூறெடையெண் கூடுதலாக வுள்ளது. இதில் **வான்ட் ஹாஃப் குணகம்** 'i' கீழ்வருமாறு கணக்கிடப்படுகிறது.

$$i = \frac{1-x+\frac{x}{n}}{1} = 1-x\left(1-\frac{1}{n}\right) = 1-x\left(\frac{n-1}{n}\right)$$

$$x = \frac{1-i}{\frac{(n-1)}{n}}$$

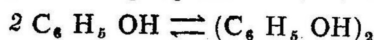
பீனால் நீரில் இருபடிச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

கணக்கு: 0·334 கிராம் பீனால் 17·8 கிராம் நீரில் கரைந்து 0·214 உறைநிலைத் தாழ்வைக் கொடுக்கிறது. **வான்ட் ஹாஃப்** 'i' யாது? இணக்க வீதம் யாது? $K_f = 1{\cdot}85°$.

$$\text{சோதனை மூலக்கூறெடையெண்} = \frac{1000 \times 1{\cdot}85 \times 0{\cdot}334}{17{\cdot}8 \times 0{\cdot}214}$$

$$= 161{\cdot}8$$

வாய்பாடு எடை $C_6H_5OH = 72 + 5 + 17 = 94$



$$2\,C_6H_5OH \rightleftharpoons (C_6H_5OH)_2$$

$$i = \frac{94}{161{\cdot}8} = 0{\cdot}581$$

$$x = \frac{1-i}{\frac{n-1}{n}} = \frac{1-0{\cdot}581}{\frac{2-1}{2}} = 2 \times 0{\cdot}419 = 0{\cdot}838 = 83{\cdot}8\%$$

வினாக்கள்

1. ஒரு கூறு புகவிடும் சவ்வை எப்படித் தயாரிப்பது ? சவ்வூடு பரவுதல் அழுத்தத்தை பெர்க்லி—ஹார்ட்லி முறையால் எவ்வாறு கண்டுபிடிக்கலாம் ?

2. பெக்மன் உறைநிலைத்தாழ்வு முறையை விவரிக்க.

3. குறிப்பு எழுதுக. (1) ராஸ்ட்நுண்ணளவு முறை (2) வாண்ட்ஹாஃப் குணகம் (i) (3) காட்ரல் முறை.

4. ரவோல்ட் விதி யாது ? வெப்ப இயக்க இயல் முறையால் சவ்வூடு பரவுதல் அழுத்தச்சமன்பாட்டை வருவிக்க.

9. திடநிலை
(Solid State)

திட நிலையில் உருவத்தில் மாற்றமேற்படுவது கடினம். அவை பெரும்பாலும் படிக (Crystal) உருவிலேயே இருக்கின்றன. அணுக்களும் அயனிகளும் மூலக்கூறுகளும் சீரான அமைப்பிலிருப்பின் வெளித்தோற்றம் படிகவுருவமாகும். அவ்வாறு சீரான அமைப்பைப் பெற்றிராவிடில் படிகமற்ற உருவமாக (amorphous) அமையும். காட்டாக, பிட்சு, கண்ணாடி முதலியவை. படிக அமைப்பைக் கொண்டவை குறிப்பிட்ட உருகுநிலையுடையவை. படிகவுருவம் அற்றவைகட்குக் குறிப்பிட்ட உருகுநிலை கிடையாது.

கனசதுர (Cube) உருவமுடைய படிகமும் படிகவுருவமற்ற பொருள்களும் எல்லாத் திக்குக்களிலும் ஒத்தபண்பு உடையவகளாக இருக்கும். இவைகளை 'ஐசோடிராபிக் (Isotropic)' என்பது வழக்கம். கனசதுரமில்லாத மற்றப் படிகங்கள் ஆயத்துக்குத் (Co-ordinate) தக்கவாறு பண்பு மாறியிருக்கும் இவைகளை 'அனிசோடிராபிக் படிகங்கள் (Anisotropic crystals)' என்றழைப்பது வழக்கம். எடுத்துக்காட்டாக, நைக்கல் பட்டகத்திற் (Nicol prism) பயன்படும் ஐஸ்லண்டு ஸ்பார் (Iceland spar) படிகம் அனிசோடிராபிக் படிகமாகும்.

சீர்மை உறுப்புக்கள் (Elements of Symmetry)

படிகப்பண்பை அறிய முக்கியசாதனம் படிகமுகங்களிடையேயுள்ள கோணங்களாகும். இக்கோணங்களை கோணமானியின் (goniometer) உதவியால் அளந்தறிகிறார்கள்.

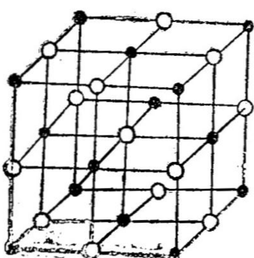
கோணத்திற்கு அடுத்து முக்கியம் வாய்ந்தது சீர்மை (symmetry) ஆகும். சீர்மைத்தளம் (Plane of symmetry), சீர்மை அச்சு (axis of symmetry), சீர்மை மையம் (centre of symmetry) எனமூன்று சீர்மைப் பண்புகளுண்டு. **சீர்மைத்தளமென்பது** ஒருமான சீகதளம். அதன் உதவியால் படிகத்தை இரண்டாகப்பிரித்தால் பிரிக்கப்பட்ட ஒரு பகுதி மற்ற பகுதியின் ஆடிப்பிம்பமாக

தோற்றமளிக்கும். **சீர்மை அச்சு** வென்பது படிகத்தை ஊடுருவிச் செல்லும் மானசீகமான அச்சுவாகும். அவ்வச்சை நிலையாக வைத்து படிகத்தை சுழற்றினால் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட தடவைகளில் ஒரே உருவத்தைப் பெறலாம். 180° சுழற்றியபிறகு அதே உருவம் வந்தால் இரட்டைச் சீர்மை (Diad) அச்சு என்று அவ்வச்சுக்குப் பெயர். 120°க் கொருதடவை வரும்போது அவ்வச்சுக்கு மும்மை சீர்மை (triad) அச்சு எனப்பெயர். 90°க்கு ஒரு தடவை அதே உருவம் வரும்போது அவ்வச்சுக்கு நாற்சீர்மை (tetrad) அச்சு எனப்பெயர்.

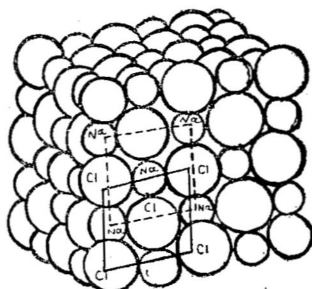
சீர்மைமையம் என்பது படிகத்தினுள்ளிருக்கும் ஒரு மானசீகப்புள்ளியாகும். இப்புள்ளியின் வழியாக இருதிசைகளிலும் செல்லும் கோடு படிகத்தை சம தூரத்தில் ஊடுருவுகிறது.

படிகத்தின் மாதிரிக்கு தக்கவாறு சீர்மை உறுப்புக்கள் மாறும் சோடியம் குளோரைடுவைப்போன்ற கனசதுரபடிகத்திற்கு 23 சீர்மை உறுப்புக்கள் உண்டு. அவையாவன—சதுர சீர்மைத்தளம் 3, மூலைவிட்ட சீர்மைத்தளம் 6, நாற்சீர்மை அச்சுக்கள் 3, மும்மைச்சீர்மை அச்சுக்கள் 4, இரட்டைச்சீர்மை அச்சுக்கள் 6, படிகமையம் 1—ஆகமொத்தம் 23.

அலகுக்கூடு (Unit cell) :—சோடியம் குளோரைடு படிகத்தின் அமைப்பை (படம் 9-1) எடுத்துக் கொண்டால் சோடியம்



சோடியம்குளோரைடு புறவெளிக்கூட்டமைப்பு



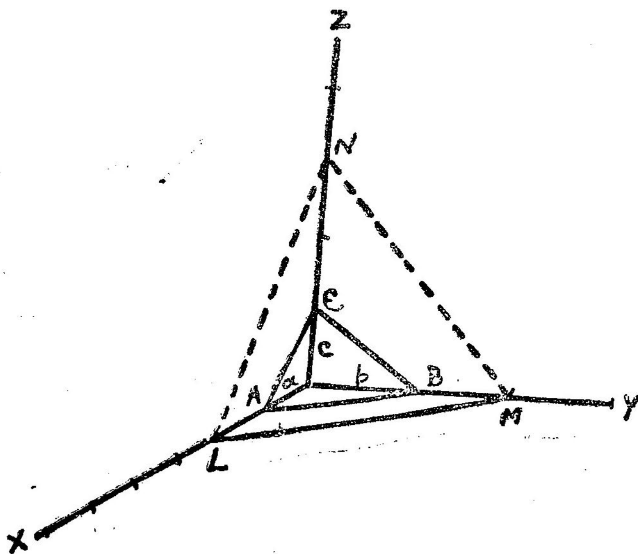
சோடியம்குளோரைடு புறவெளிக்கூட்டமைப்பு

படம் 9.1

அயனிகள் மும்மைப் பரிமாணமுறையில் (Three dimensional) அமைந்திருக்கின்றன. அது போலவே குளோரின் அயனிகளும் மும்மைப் பரிமாண முறையில் அமைந்திருக்கின்றன. சோடியம்

குளோரைடில் சோடியம் கூடும் குளோரின் கூடும் ஒன்றுக்கொன்று ஊடுருவி (interpenetrate) இருக்கின்றன. இதனால் சோடியம் குளோரைடு புறவெளிக்கூடு (Space lattice) அமைகிறது. இதில் சோடியம் அயனியை எடுத்துக்கொண்டால் எங்கிருந்தாலும் அதைச் சுற்றி அதேபோன்ற அமைப்பில் அதே எண்ணிக்கையுள்ள குளோரின் அயனிகள் இருக்கின்றன. தனிக் குளோரின் அயனியை எடுத்துக் கொண்டாலும் அதைச் சுற்றி அதே போன்ற அமைப்பில் அதே எண்ணிக்கையுள்ள சோடியம் அயனிகள் இருக்கின்றன. இது போன்ற ஓர் அலகுக்கு 'அலகுக் கூடு (Unit cell)' என்று பெயர். இதன் அமைப்பையொட்டியே புறவெளிக் கூட்டின் அமைப்பும் இருக்கும். அலகுக் கூட்டைப் பலதடவை பெருக்கினால் புறவெளிக்கூடு கிடைக்கும்.

மில்லர் குறி காட்டிகளும் கூட்டின் தளங்களும் (Miller's indices-Lattice planes):—X-கதிர் முறையைப் பயன்படுத்துவதற்கு முன்பாக முகப்புக் (face) கோணங்களை அளந்து படிக



படம் 9.2

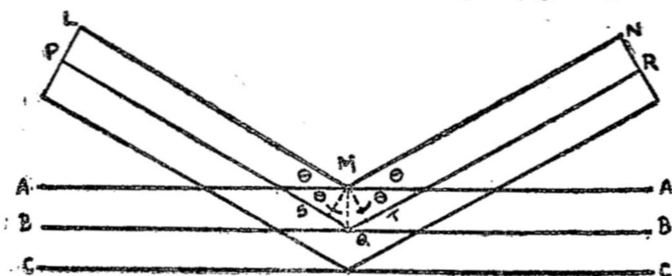
அமைப்பு ஆராயப்பட்டது. புறவெளிக் கூட்டிலுள்ள புள்ளிகளை (உறுப்புகள்) பலவழிகளில் அமைக்கலாம். அடிக்கடி தென்படும் முகப்புகள் (faces) யாவும் நிறையப் புள்ளிகள் உடைய தளங்களாகும் (Planes). தளங்களை மில்லர் குறிகாட்டிகளால் குறிப்பது

வழக்கம். 1839-ஆம் ஆண்டில் **டபிள்யூ. எச். மில்லர்** (W. H. Miller) என்பவர் இம்முறையை வெளியிட்டார். படத்திலுள்ள OX, OY, OZ என்பவை மூன்றும் ஒன்றுக்கொன்று 90°-லிருக்கும் ஆயங்கள். A B C என்னும் அலகுத் தளத்தை (unit plane) எடுத்துக் கொண்டால் a, b, c என்பவை **அலகு** இடைதூரங்கள் (unit intercepts). மற்றொரு கூட்டமைப்பின் தளமான LMN-ஐ எடுத்துக்கொள்வோம். OL, OM, ON என்பவை இத்தளத்தின் இடைதூரங்கள்.

$$\frac{a}{OL} : \frac{b}{OM} : \frac{c}{ON} \text{ என்பவை } \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} \text{ என்று}$$

கொள்வோம். இப் பின்னத்தின் பொது எண்ணை ஆறால் பெருக்கினால் 3 : 3 : 2 என்னும் விகிதம் கிடைக்கிறது. எடுத்துக் கொண்ட LMN தளத்தின் **மில்லர் குறியிடுகள்.** L kl = 332. LMN-ஐ 332 தளம் என்று குறிக்கலாம். எடுத்துக்கொண்ட தளம் ஓர் ஆயத்திற்கு (Co-ordinate) இணையாக (Parallel) இருந்தால் அந்த ஆயத்தின் இடை தூரம் ∝, ஆகையால் அந்த ஆயத்திற்கு மில்லர் குறியிடு $\frac{1}{\alpha}$ = பூஜ்யம்

X-கதிரும் படிக அமைப்பும் :—படிகங்களில் அணுக்களின் இடைதூரம் 10^{-8} செ.மீ. அளவிலிருக்கிறது. X-கதிரின் அலை நீளமும் 10^{-8} செ. மீ. அளவிலேயேயிருக்கிறது. ஆகையால்



X-கதிர்மீட்சி

படம் 9.3

X-கதிரின் விளிம்பு விளைவுக்குப் படிகத்தைப் பயன்படுத்துகிறார்கள். இதை 1912-ஆம் ஆண்டில் முதலில் தெரிவித்தவர் **வான்-லோ** ஆவார்.

X-கதிர்களை சிங்க் பிளெண்டு படிகத்தின் வழியே செலுத்தி அதன் விளைவை ஓர் ஒளிப்படத்தில் (Photo) எடுத்து ஆய்ந்

தார்கள். பல புள்ளிகள் கிடைத்தன. இதனை ஆராயத் தனித் தன்மையான கணிதவடிவ (Geometry) இயல்புகள் பயன்படுத் தப்படுகின்றன.

எளிய முறையானது **பிராக் முறை** (W. H. Bragg and W. L. Bragg method) யாகும். **லோ** முறையில் படிகங்கள் ஒளி விலகல் கீற்றணி (Refraction grating) யாகப் பயன்படுத்தப் பட்டது. **பிராக்முறையில்** படிகங்கள் மீள் (Reflection) கீற்றணி யாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

அணு அல்லது அயனிகளைப் பெருமளவிற்கொண்ட ஓவ்வொரு படிகக்கூட்டு அமைப்புத்தளமும் ஒரு மீள்தளமாகச் செயல் புரிகிறது. அணுக்களிலுள்ள எலெக்ட்ரான் எண்ணிக்கை கூடி யிருப்பின் ஒளிச்சிதறலின் வலிமையும் கூடி இருக்கும்.

AA, BB, CC முதலியவை தளங்களாகும். LM, PQ என்பவை ஒரே அலை நீளமுள்ள X-கதிர்களாகும். θ-என்பது அதன் தொடு கோணம் (glancing angle). படத்தில் காட்டிய LMN வழிக்கும் PQR வழிக்கும் உள்ள வேறுபாடு முழு எண் அலைநீளமாக இருப்பின் இரண்டு கதிர்களும் ஒன்றுசேர்ந்து வலிமையான X-கதிர்க் கற்றையை வெளியிடும். தளங்களின் இடைதூரத்தை d-என்று வைத்துக் கொண்டால்

$$2\,d \sin \theta = n\lambda$$

n—என்பது முழு எண்

λ—X-கதிரின் அலை நீளம்

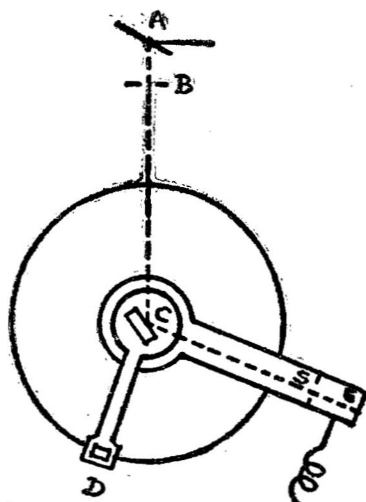
இதுவே பிராக் சமன்பாடு

θ—கூடினால் n—கூடும்

X—கதிர் நிறமாலையை **(X-ray spectrum)** θவை வேறுபடுத்தி அடையப் பெறலாம்.

X-கதிர் நிறமாலைமானி (X-ray spectrometer)-**படிகமுறை :—** ஒரே அலை நீளமுள்ள X-கதிர்க்கற்றை A-என்னும் X-கதிர்க் குழா யின் எதிர் எதிர்மின் வாயிலிருந்து (anticathode) B-என்னும் நுண் துளை வழியாக வருகிறது. C-என்பது படிகம். படிக முகப்பினால் மீளப்பட்ட கதிர் 'S' என்னும் நுண்துளைவழியாக E என்னும் அயனிக் கலத்தினுள் (Ionisation Chamber) அடைகிறது. படிக மானது சுழலும் தட்டில் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. தட்டைச் சுழற்றிப் படுகோணத்தை மாற்றலாம். மீள்கதிரின் வலிமை

மிகுதியாக இருக்கும் இடங்கள் யாவும் பிராக் சமன்பாட்டிலுள்ள n-னுடைய முழு எண் மதிப்புக்குரியவைகளாகும். அயனிக் கலத்தில் பொதுவாக SO_2 வாயு வைக்கப்பட்டிருக்கும்.



பிராக்-கதிர் நிறமாலைமானி

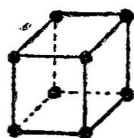
படம் 9.4

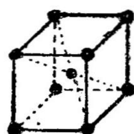
X-கதிர்த்தூள் முறை :—**டிபை, ஷர்ரர்** என்னும் இரு விஞ்ஞானிகள் இம்முறையை முதன்முதலிற் பயன்படுத்தினர். பெரிய தனிப்படிகங்கள் கிடைக்க அரிதான உலோகங்களையும் கலவை உலோகங்களையும் ஆய்வதற்கு இம்முறை பயன்படுத்தப் படுகிறது. இம்முறையில் X–கதிரின் மீள்கதிரை ஒரு வட்டவடிவ ஒளிப்படத்தின் மேல் விழும்படி செய்யப்படுகிறது.

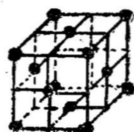
X-கதிர் சுழலும் படிகமுறை :—இது ஒரு புதிய முறை. மிகச் சிறிய படிகம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இம்முறையில் படிகம் சுழலும் படியும் ஊசலாடும்படியும் செய்யப்படுகிறது. இதில் X-கதிர்களின் விளிம்புவிளைவு மீள்கதிர்களே கிடைக்கப்பெறு கின்றன. ஒளிப்படத்தில் தாங்கி ஆராய்ந்து கூட்டு அமைப்புத் தூரங்களையும் அலகுக்கூட்டின் பரிமாணத்தையும் இதன் வாயிலாக அறியலாம்.

X-கதிர்ப் பகுப்பு முறையும் சோடியம் குளோரைடு படிகமும் :—சோடியம் குளோரைடு படிகம் கனசதுர (Cubic) அமைப்பை உடையது. இதை ஆராய்வது எளிது. இதன்

அலகுக்கூடும் கன சதுரமாகத்தானிருக்கும். கனசதுரத்திலுள்ள புள்ளிகள் மூன்று வழிகளில் (படம் 9·5) அமைக்கப்பட்டிருக்கலாம்.







படம் 9·5

(1) எளிய கனசதுரம் (Simple cube)
(2) பொருள் மைய கனசதுரம் (Body centred cube)
(3) முகப்புமைய கனசதுரம் (Face centred cube).

படத்தின் புள்ளிகள் அயனிகள் அல்லது அணுக்களைக் காட்டுகின்றன. **மில்லர் குறியீடுகள்** (*100*), (*110*), (*111*) என்பவைகளைக் கொண்ட தளங்களைப் படம் 9·6 காட்டுகிறது.

d_{100} என்பது (*100*) தளங்களுக்கு இடையேயுள்ள தூரத்தையும்

d_{110} என்பது (*110*) தளங்களுக்கு இடையேயுள்ள தூரத்தையும்

d_{111} என்பது (*111*) தளங்களுக்கு இடையேயுள்ள தூரத்தையும் குறிக்கின்றன.

தளங்களின் இடைதூரங்கள் கீழேயுள்ள விகிதப்படி இருக்கும்.

எளிய கனசதுரத்தில் $d_{100} : d_{110} : d_{111} = a : \frac{a}{\sqrt{2}} : \frac{a}{\sqrt{3}}$

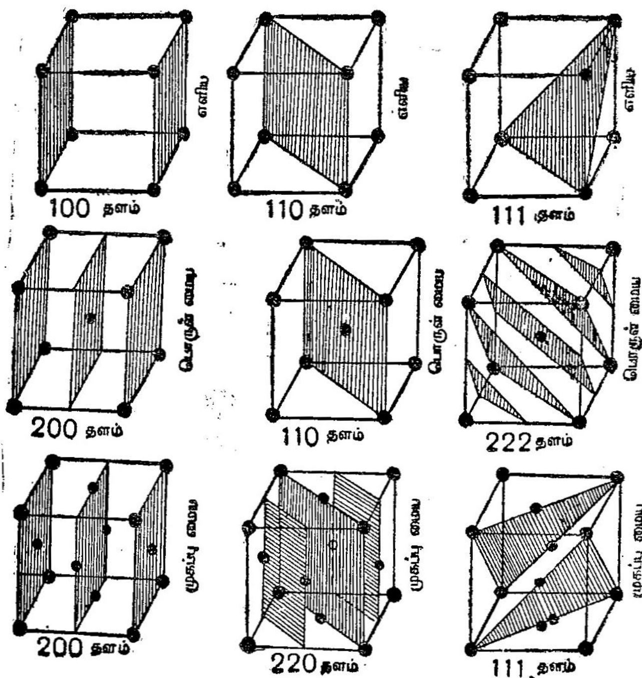
$= 1 : 0{\cdot}707 : 0{\cdot}577$

பொருள் மைய கன $d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a}{\sqrt{2}} : \frac{a}{2\sqrt{3}}$

சதுரத்தில் $= 1 : 1{\cdot}414 : 0{\cdot}577$

முகப்பு மைய கன $d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a}{2\sqrt{2}} : \frac{a}{\sqrt{3}}$

சதுரத்தில் $= 1 : 0{\cdot}707 : 1{\cdot}154$



படம் 9·6

பிராக் சமன்பாட்டின்படி,

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

$n\lambda$-வை மாறுமல் வைத்துக்கொண்டால்

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{1}{\sin \theta_1} : \frac{1}{\sin \theta_2} : \frac{1}{\sin \theta_3}$$

θ_1, θ_2, θ_3 என்பவை முறையே (100), (110), (111) தளங்களின் λ-மாறுத பொழுது ஒரே n-ஐக் கொடுக்கக்கூடிய படுகோணங்களாகும்.

சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில் $n = 1$ என்று வைத்திருக்கும் பொழுது $d_{100} : d_{110} : d_{111}$

$$= \frac{1}{\sin\theta_1} : \frac{1}{\sin\theta_2} : \frac{1}{\sin\theta_3} = \frac{1}{0{\cdot}102} : \frac{1}{0{\cdot}145} : \frac{1}{0{\cdot}09}$$

$= 1{:}0.705 : 1{:}14$

இதிலிருந்து NaCl ஒரு முகப்புமைய கனசதுரமாக இருக்க வேண்டும் என்று புலனாகிறது. மற்ற ஆய்விலிருந்து முகப்புமைய சோடியம் அயனிக்கூட்டு அமைப்பும் முகப்புமையக் குளோரின் அயனிக்கூட்டு அமைப்பும் ஒன்றுக்குள் ஊடுருவி (interpenetrate) முகப்புமைய சோடியம் குளோரைடு கனசதுரபடிகத்தைக் கொடுக்கிறது எனத் தெரியவருகிறது. சோடியம் அயனியின் ஆரம் 0 98A°. குளோரின் அயனியின் ஆரம் 1 81A°.

சோடியம் குளோரைடு அலகுக்கூடு (unit cell):– NaCl அலகுக்கூட்டில் 4 சோடியம் அயனிகளும் 4-குளோரின் அயனிகளும் இருக்கின்றன என்பதைக் கீழ்க் கண்டவாறு மெய்ப்பிக்கலாம்.

குளோரின் அயனியை மட்டும் எடுத்துக் கொள்வோம். அலகுக்கூட்டின் மூலையிலுள்ள குளோரின் அயனி 8 அலகுக்கூடுகளுக்குப் பொதுவானது. ஆகையால் ஓர் அலகுக்கூட்டின் பங்கு $\frac{1}{8}$ ஆகும். இதுபோல 8 மூலையில் குளோரின் அயனிகளிருக்கின்றன. ஆகவே மொத்தம் $\frac{1}{8} \times 8 = 1$.

படிகத்தில் ஆறுபக்கங்களிருக்கின்றன. ஒவ்வொரு பக்கத்தின் நடுவிலும் ஒரு குளோரின் அயனி உண்டு. இது இரண்டு படிகங்களுக்குப் பொதுவானது. ஆகவே ஒரு படிகத்திற்குச் சொந்தமானது $\frac{1}{2}$. 6 பக்கத்திற்கு $6 \times \frac{1}{2} = 3$. ஆகமொத்தம் $1+3=4$ குளோரின் அயனிகளாகும். இதுபோலவே அலகுக்கூட்டில் மொத்தம் 4 சோடியம் அயனிகள் இருக்கின்றன எனக் காட்டலாம்.

அவோகாட்ரோ எண்ணும் அலகுக்கூடும்-கணக்கு: NaCl அலகுக்கூட்டின் பக்கநீளம் 5.64A°. அதன் அடர்த்தி 2.163. NaCl-ன் மூலக்கூறெடையெண் 58.45. **அவோகாட்ரோ எண்**ணைக் கண்டுபிடிக்க.

அலகுக்கூட்டின் கன அளவு $= (5{\cdot}64 \times 10^{-8})^3$

அலகுக்கூட்டின் நிறை $= (5{\cdot}64)^3 \times 10^{-24} \times 2{\cdot}163$

ஒரு NaCl மூலக்கூறின் நிறை $= \dfrac{(5{\cdot}64)^3 \times 10^{-24} \times 2{\cdot}163}{4}$

மூலக்கூறெடையெண் $= 58{,}45$

$$\text{ஆகையால் அவோகாட்ரோ எண்} = \frac{58 \cdot 45 \times 4}{(5 \cdot 64)^3 \times 10^{-24} \times 2 \cdot 163}$$

$$= 6 \cdot 02 \times 10^{23} \text{ மோல்}^{-1}$$

பொட்டாசியம் குளோரைடு (KCl) படிகம்: பொட்டாசியம் குளோரைடு படிகம் சோடியம் குளோரைடு படிகத்துடன் ஒத்த வடிவமுடையது (Isomorphous). சிறிய கனசதுரக்கூட்டின் (Lattice cube) கன அளவை X-கதிர் ஆய்வுமுறையால் ஒப்பிட்டுப் பார்த்ததில் இரண்டும் ஒத்தவடிவமுடையவை என்பது வலியுறுத்தப்பட்டது. ஆனால் X-கதிர் முறையால் KCl படிகத்தின் மீள்கதிரை பிராக்முறையில் ஆராய்ந்ததில் $d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : 0.707 : 0.577$ என்று தெரியவந்தது. இது எளிய கன சதுரத்தின் விகிதமாகும். ஆனால் சோடியம் குளோரைடு முகப்பு மையக் கனசதுர அமைப்பை உடையது. KCl படிகம் ஒத்த வடிவமுடையதால் முகப்புமையக் கனசதுர அமைப்பு உடையதாகத்தானிருக்க வேண்டும். X-கதிர் ஆய்விலேதான் தவறு இருக்கிறது என்று பின் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது.

பொட்டாசியம் அயனியும் குளோரின் அயனியும் ஒரே அளவு எலெக்ட்ரான்களை உடையவையாதலால் அவை ஒத்த ஒளிச் சிதறல் (light scattering). தன்மையதாக இருக்கின்றன. அதனாலே தான் படிகக்கூட்டில் முகப்புமைய அமைப்பைக் கண்டுபிடிக்க முடியவில்லை. NaCl படிகத்தில் குளோரின் அதிக ஒளிச்சிதறல் தன்மையது; பெரியது. சோடியம் மிகவும் குறைந்த ஒளிச்சிதறல் தன்மையுடையது; சிறியது. ஆகையால் சோடியமும் குளோரினும் வேறுபட்டுத் தமது கூட்டின் அமைப்பைத் தெளிவாகக் காட்டுகின்றன.

கால்சியம் குளோரைடு ($CaCl_2$) படிகம்

கால்சியம் குளோரைடு, புரோமைடு, அயோடைடு முதலியவை பொருள்மைய கனசதுரக் கூட்டமைப்புப் படிகங்களைக் கொடுக்கின்றன. சீசியம் அயனி சற்று பெரியது. எட்டு உப்பீனி அயனிகளை அதைச்சுற்றி அமரச்செய்ய ஏதுவாயிருப்பதால் இக் கூட்டமைப்பு கிடைக்கிறது. சோடியம் அயனியும், பொட்டாசியம் அயனியும் சிறியவையாதலால் அவைகளைச்சுற்றி ஆறு உப்பீனி அயனிகளே அமரமுடியும். இதுவே அவைகளின் முகப்பு மைய கனசதுரக் கூட்டமைப்புக்குக் காரணம்,

ஆய எண் :— 8 6 4

ஆரவிகிதம் $\frac{r+}{r-}$ $> 0{\cdot}73$ $0{\cdot}73 - 0{\cdot}41$ $0{\cdot}41 - 0.22$

r + நேர்மின் அயனியின் ஆரம்

r — எதிர்மின் அயனியின் ஆரம்

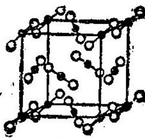
சீசியம் குளோரைடுவில் ஆரவிகிதம் 0.93 ஆகையால் அதன் ஆய எண் எட்டாகத்தானிருக்கவேண்டும். சீசியம் குளோரைடு, சீசியம் புரோமைடு, சீசியம் அயோடைடுகளில் ஆரவிகிதம் 0.73க்கு மேலிருப்பதுடன் எதிர்மின் அயனிகளின் முனைவு கொள் திறனல் (Polarisability) நேர்மின் அயனியும் எதிர்மின் அயனியும் நெருக்கப்பட்டு வலுவாகி ஆயஎண் எட்டால் பிணைக்கப் பட்டிருக்கின்றன. சீசியம் ஃபுளூரைடுவில் முனைவு கொள்திறன் குறைவாதலால் ஆரவிகிதம் 0.73க்கு மேலிருந்தும் ஆயஎண் ஆறுகவேயிருக்கிறது, அதாவது, NaCl மாதிரிப் படிகத்தைக் கொடுக்கிறது.

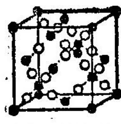
கால்சியம் குளோரைடு படிகம் ($CaCl_2$) : AX_2 என்னுஞ் சேர்மங்கள் அயனி ஆரவிகிதத்திற்குத் தக்கவாறு படிக அமைப் பைத் தருகின்றன. AX_2 சேர்மங்களில் $\frac{r+}{r-} > 0.73$ என்பவை களுக்கு புளூரைட் CaF_2 அமைப்பும் $\frac{r+}{r-} = 0{\cdot}22 - 0{\cdot}41$ என்னும் மதிப்பு உடையவைகளுக்கு SiO_2 கிரிஸ்டோபலைட் (cristobalite) என்னும் படிக அமைப்பும் $\frac{r+}{r=} - 0{\cdot}41 - 0{\cdot}73$ இருந்தால் ரூடைல் அமைப்பும் உள.

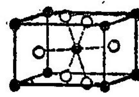
Ca^{++} அயனி ஆரம் (ionic radius) $= 0{\cdot}99$ A° (r+)
Cl^- அயனி ஆரம் $= 1{\cdot}81$ A° (r −)

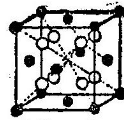
$\frac{r+}{r-} = \frac{0{\cdot}99}{1{\cdot}81} = 0{\cdot}547$; $0{\cdot}41$-லிருந்து $0{\cdot}73$ வரையில் $\frac{r+}{r-}$ இருப்பதால் அதன் அமைப்பு ரூடைல் TiO_2 (Rutile) அமைப் பாகும். இவ்வமைப்பின் ஆய எண்ணிக்கை (Co-ordination number) நேர்மின் அயனிக்கு ஆறும் எதிர்மின் அயனிக்கு மூன்று மாகும். இதன் பொருள் நேர்மின் அயனியைச்சுற்றி எண்முக (Octahedral) அமைப்பிலும் எதிர்மின் அயனியைச்சுற்றி முக்கோண அமைப்பிலும் அருகிலுள்ள அயனிகளும் அல்லது அணுக்களும் இருக்கின்றன என்பதாகும். கால்சியம் குளோரைடு படிகம் NaCl, KCl போன்று அயனிப்படிகமாகும். அது சற்று

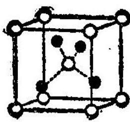
உருக்குலைந்த (deformed) ரூட்டைல் அமைப்பைக் கொண்டதாக இருக்கிறது.

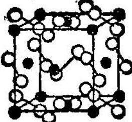

CO_2

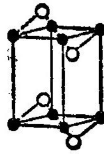

SiO_2, கிரிஸ்டோபலைட்

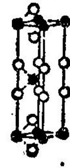

TiO_2, ரூடைல்


CaF_2, ஃபுளோரைட்


Cu_2O


FeS_2, பைரைட்


CdI_2


MoS_2

Ax_2 கட்டமைப்புகள்

படம் 9.7

படிகங்களில் பிணைப்பு விசை (Binding force in crystals) :

படிகத்தில் உள்ள உறுப்புக்களைப் பிணைக்க ஐந்துவிதமான விசைகள் பயன்படுகின்றன. (1) அயனி விசை அல்லது கூலாம் விசை (coulombic force) (2) சமவலுப்பிணைப்பு விசை (covalent force) (3) ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு (Hydrogen bond) விசை (4) **வாண்டர்வால்** விசைகள் (Vanderwaal's forces) (5) உலோகப் பிணைப்பு (Metallic bond) விசை.

அயனிப்பிணைப்பு விசை: இது நிலைமின் (electrostatic) தன்மையது. திசையற்ற ஈர்ப்பு விசையாலானது. இது படிக உறுப்புக்கள் நல்லமுறையில் நெருக்கமாக வைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. இவ்விசை வலுவானதால் அயனிப்படிகங்கள் கடினமானவைகளாகவும், மிக அதிக உருகுநிலை உடையதாகவுமிருக்கின்றன. சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில் சோடியம் அயனியும் குளோரின் அயனியும் அயனிவிசையால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. ஒவ்வொன்றின் ஆயவெண்ணிக்கை ஆறு. சின்க்பிளெண்டுச் சேர்மத்தில் (Zincblende) ஆயஎண்ணிக்கை நான்கு. அதில் அயனிவிசையும் சமவலுப்பிணைப்பு விசையும் ஒருங்கே இருக்கின்றன. O_2, HCl, I_2, CO_2, SnI_4 போன்ற படிகங்களில் சமவலுப்பிணைப்பேயுள.

அயனிச்சேர்மங்களில் ஓர் அயனி மற்றொரு அயனியுடன் நேராகப் பிணைக்கப்படவில்லை. ஆகையால் இரு அயனிகளுக்

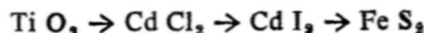
கிடையேயுள்ள தூரம் மாறும் தன்மையது. கீழேயுள்ள அயனிச் சேர்மங்கள் ஒவ்வொன்றின் மொத்த அணுஎண் (atomic number) 28; ஆயஎண் 6. ஒரு அயனியின் மையத்திற்கும் அடுத்த அயனியின் மையத்திற்கும் உள்ள இடைதூரம் மாறுவதைக்

Na Cl	Mg S	Ca O
2.81 A°	*2.59*A°	*2.40*A°

காண்க. இதற்கு மாறாகக் கீழே கொடுக்கப்பட்ட சேர்மங்கள் படிகத்தில் சமவலுப்பிணைப்பு விசையால் ஆனவை. அவைகளின் மொத்த அணு எண் *100*. அவைகளின் ஆயஎண் நான்கு அணுக்களின் இடைதூரம் சமமாக இருப்பதைக் காண்க.

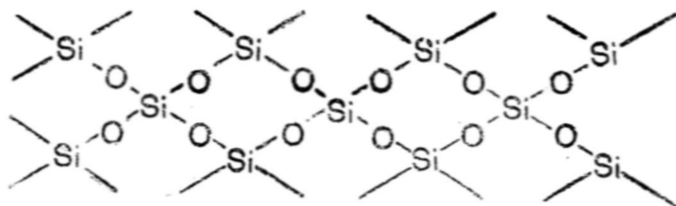
Ag I	Cd Te	In Sb
2.81	*2.80*	*2.79*

அயனித்தன்மையிலிருந்து சமவலுப்பிணைப்புத் (covalent) தன்மைக்குக் கீழ்க்கண்ட வரிசையில் தளவிளைவினால் (Polarisation) படிகச்சேர்மங்கள் மாறுகின்றன.



$$Ti\,O_2 \rightarrow Cd\,Cl_2 \rightarrow Cd\,I_2 \rightarrow Fe\,S_2$$

படிகச் சிலிகா ($Si\,O_2$)வின் அமைப்பில் அயனிவிசையும் சமவலுப்பிணைப்பு விசையும் ஒருங்கேயுள்ளன. அதன் ஆயஎண்



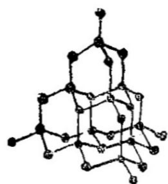
β — கிரிஸடோபலைட்

படம் 9.8

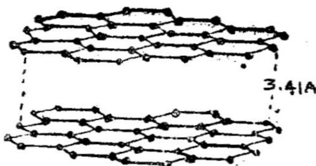
நான்கு. சிலிகன் ஒரு சிறிய தனிமம். ஆகவே இரு விசைகளும் எதிர்பார்த்தனவே. சிலிகாவில் (படத்தில் காட்டியபடி) ஒவ்வொரு ஆக்சிஜன் அணுவும் இரண்டு சிலிகன் அணுவால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது. படிகமே ஒரு பெரிய மூலக்கூறாகும். சிலிகாவைச் சேர்ந்த குவார்ட்ஸ் வலப்பக்கம் சுழற்றி (dextro-rotatory) யாகவும் இடப்பக்கம் சுழற்றி (Levo-rotatory) யாகவும் உளது. சிலிகன்-ஆக்சிஜன் இடைதூரம் *1.52—1.60*A° ஆகும்.

சிலிகாவிலும் சிலிகேட்டுகளிலும் பெரும்பகுதி அயனிவிசையாக இருக்கிறது எனத் தெரிய வருகிறது.

சமவலுப்பிணைப்பு விசை :—படிகம் முழுவதும் ஒரு பெரிய மூலக்கூறு (Macromolecule) போல் இவ்விசையாற் பிணைக்கப் பட்டிருக்கும். வைரம் (Diamond), கிராபைட் (graphite), பெரும் பாலான அலோகங்கள், மைகா (Mica) முதலியவை எடுத்துக் காட்டுக்களாகும்.



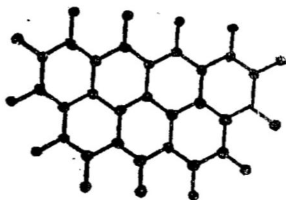
டைமண்டின்
புறவெளிக் கூட்டமைப்பு



கிராஃபைட்டின்
புறவெளிக் கூட்டமைப்பு

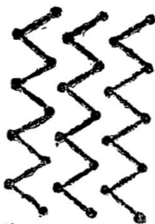
படம் 9.9

கார்பன்-டை-ஆக்சைடு படிகத்தில் அலகு CO_2 மூலக்கூறாகும். இரு ஆக்சிஜன் அணுக்கள் ஒருகார்பன் அணுவுடன் சமவலுப் பிணைப்பால் சேர்ந்திருக்கின்றன. ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் **வாண்டர்வால் விசையால்** படிகத்திற் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. இது வலுவற்ற விசையாகும். SiO_2-வில் முழுப்படிகமும் மூலக் கூறாக இருக்கிறது. ஆகையால் SiO_2 வலுவான படிகத்தைக் கொடுக்கிறது.



ஆர்சனிக் ஆண்டிமனி
பிஸ்மத்—ராம்போ ஹீட்ரல்
புறவெளிக் கூட்டமைப்பு

படம் 9.10



செலீனியம
டெலூரியம் புறவெளிக் கூட்டமைப்பு

படம் 9.11

சிலிகன், ஜெர்மேனியம், டின் (Grey tin) முதலியவைகளின் படிக அமைப்பு வைரத்தைப்போல் சமவலுப்பிணைப்பை உடைய

தாகும். டெட்ரஹீட்ரல் அமைப்பை உடையவை. ஆர்சனிக், ஆண்டிமோனி, பிஸ்மத் போன்ற தனிமங்கள் படிகங்களில் ராம்போஹீட்ரல் அமைப்பில் சமவலுப்பிணைப்பு விசையால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

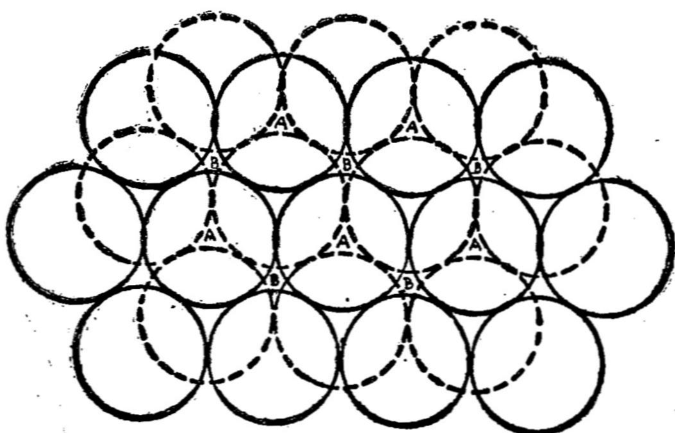
செலினியம், டெல்லூரியம், பிளாஸ்டிக், சல்பர் முதலியவை சம வலுப்பிணைப்பு விசையாலான நீண்ட சங்கிலிகளாகும். ராம்பிக் சல்பர் எட்டு உறுப்புக்கள் கொண்ட வளையத்தைக் கொடுக்கிறது.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு :—ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் பிணைப்பு ஆற்றல் (Bond energy) கிட்டத்தட்ட 5 கிலோகலோரி ஆகும். சம வலுப்பிணைப்புக்கும் **வாண்டர்வால் விசைக்கும்** இடையிலான மதிப்பை உடையது. ஹைட்ரஜன் அணு எதிர்மின் அணுவின் (electronegative atom) அருகில் — அதுவும் பிணைப்பிலீடு படாத எலெக்ட்ரான் இரட்டையின் அருகில்—இருக்கும்போது ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின்வலு அதிகமாக இருக்கிறது. பனிக்கட்டி இலேசாக இருப்பதற்குச் சிறப்பான காரணம் அதிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அமைப்பாகும். நீரில் ஓர் ஆக்சிஜனைச் சுற்றி நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் உள. இரண்டு சமவலுப்பிணைப்பாலானது. இரண்டு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாலானது. இதனால் ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் இடைகோணம் 105°லிருந்து டெட்ரஹீட்ரல் கோணமான $109\frac{1}{2}$°க்கு விரிவடைந்து இருக்கிறது.

புரொட்டீன் மூலக்கூறுகள் படிகவுருவில் பெரும்பாலும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாலானவை. — O — H — O— அமைப்பைப் படிக அமைப்பிலுள்ள பைகார்பனேட்டு (Bicarbonate) அயனிகளிலும் போரிக் அமிலம் (H_3BO_3), ஆக்சாலிக் அமிலம் ($H_2C_2O_4$) முதலியவைகளின் படிகங்களிலும் காணலாம்.

வாண்டர்வால் விசைகள் :—அங்ககச் சேர்ம படிகங்களில் சேர்மங்களின் மூலக்கூறுகள் இவ்விசையால் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. **வாண்டர்வால் விசைகள்** முன் கூறியதுபோல (படம்7) இரு முனைப்புகளின் (Dipoles) முகப்புநிலை விளைவாலும் (Orientation effect) தூண்டு விளைவாலும் பிரிகை விளைவாலும் (Dispersion effect) ஆனவை. இவ்விசை வலுவற்றது. ஆகையால் அங்ககப்படிகங்கள் குறைந்த உருகுநிலை உடையவைகளாகவுள. அங்ககச்சேர்மங்களின் மூலக்கூறுகளின் உருவங்கள் தெரிந்து இருந்தாலும் அங்ககப்படிகத்தின் அமைப்பினை முன்கூட்டியே அறியமுடியாது.

உலோகப் பிணைப்பு :—X-கதிரின் பகுப்பாய்வின் படி உலோகப்படிகங்களின் கோளவடிவமுள்ள அணுக்கள் நெருக்கி அடைக்கப்பட்டிருக்கின்றன. (படம் 9.12) இவை பெரும்பாலும் பொருள் மையக் கனசதுரத்திலும் முகப்புமையக் கனசதுரத்



நெருக்கி அடைக்கப்பட்ட கோளங்கள்

படம் 9.12

திலும் படிகங்களிற் காணப்படுகின்றன. சிலவேளைகளில் நெருக்கி அடுக்கப்பட்ட அறுகோணப் (Hexagonal) படிகங்களிலும் காணப்படுகின்றன. அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள கவர்ச்சி விசை மின்வலுப்பிணைப்பின் தன்மையையும் சமவலுப்பிணைப்பின் தன்மையையும் ஒருங்கேயுடையது.

கார உலோகங்களும் காரமண் உலோகங்களும் நீர்ம அமோனியாவிற் (liquid ammonia) கரைகின்றன. இக் கரைசல்கள் எளிதில் மின்கடத்தியாகவுள. இதிலிருந்து உலோகங்களில் தனி எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன என்பது தெளிவாகிறது. நேர்மின் அயனிகள் எலெக்ட்ரான் குட்டையொன்றில் அமிழ்ந்திருப்பது போன்ற அமைப்பில் உலோகப் படிகங்கள் உள்ளன. கார்பன், சிலிகன், ஜெர்மேனியம், டின் போன்ற உலோகங்களும் பைரைட் (FeS_2) போன்ற சேர்மங்களும் மெதுவாகச் சமவலுப்பிணைப்பிலிருந்து உலோகப்பிணைப்புகளைத் தழுவுகின்றன. **பாலிங்க்** (Pauling) தரும் விளக்கத்தின்படி உலோக அணுக்கள் ஓர் எலெக்ட்ரான் பிணைப்புகளாலும் இரு எலெக்ட்ரான் பிணைப்புகளாலும் பிணைக்கப்பட்டிருக்கின்றன.

இது சமவலுப்பிணைப்பினை ஒட்டியதே. இவை பல ஆற்றல் மட்டங்களில் உடனிசைவு (resonance) புரிகின்றன. உலோகத்தின் உருவம் மாறினாலும் பிணைப்பின் வலிமை குன்றாது. ஆகையால் உலோகப்பிணைப்பை இயக்கமுறு (Mobilc) எலெக்ட்ரான்களாலானது என்று கொள்ளலாம். இவ்வெலெக்ட்ரான்களே உலோகப்படிகங்களின் நிலைத்தன்மைக்கும் மின்கடத்தல், வெப்பக்கடத்தல், பளபளப்பு முதலிய உலோகத் தன்மைகளுக்கும் காரணமாகும்.

வினாக்கள்

1. மில்லர் குறியீட்டை விளக்குக. (100) தளம், (110) தளம் என்பன யாவை?

2. அலகுக்கூடு என்பது யாது? அவோகாட்ரோ எண்ணைக் கண்டு பிடிக்க அதன் பயன் யாது?

3. NaCl படிக அமைப்பு யாது? அதை KCl படிகத்துடன் ஒப்பிடுக

4. குறிப்பு எழுதுக. (a) உலோகப் பிணைப்பு (b) அயனிப் பிணைப்பு விசை (c) ருடைல் படிகம்

10. கூழ்நிலை
(The Colloidal State)

கூழ்நிலையிலுள்ள துகள்கள் மூலக்கூறுகளைவிடப் பெரியவை. தொங்குநிலை (Suspension)ப் பொருள்களைவிடச் சிறியவை. நுண்ணோக்கி வழியாகத் தெரியாதவை; கூழ்நிலைக்கே உரித்தான தனிப்பண்புகளை உடையவை. கூழ்நிலைத் துகள்களின் விட்டம் கிட்டத்தட்ட 10^{-4} செ.மீ. (μ-micron)லிருந்து கிட்டத்தட்ட 10^{-7} செ.மீ. (m μ-millimicron) வரையிலிருக்கிறது. பலபடிப் (polymer) பொருள்களின் கரைசல்களிலுள்ள துகள்கள் மூலக்கூறுகளாக இருப்பினும் கூழ்நிலைப் பண்புகளை உடையவை.

கூழ்நிலைக் கரைசல்களில் இருநிலைமைகள் (phase) இருக்கின்றன. ஒன்று கரைப்பான்; மற்றொன்று கூழ்நிலைத் துகள்கள். கூழ்நிலைத் துகள்களைப் 'பிரிகை நிலைப்பொருள் (Disperse phase)' என்றும், கரைப்பானைப் 'பிரிகை ஊடகம் (Dispersion medium)' என்றும் அழைக்கிறார்கள். பிரிகைநிலைப் பொருளும் பிரிகை ஊடகமும் நீர்மநிலையை உடையவைகளாக இருப்பின் அவ்வமைப்புக்குப் 'பால்மம் (Emulsion)' எனப்பெயர்.

கூழ்நிலைக் கரைசல்களைக் கீழ்க்கண்டவாறு பிரிக்கலாம்.

பிரிகை ஊடகம்	பிரிகைநிலைப் பொருள்	பெயர்	எடுத்துக்காட்டுக்கள்
வாயு	நீர்மம் திடம்	ஏரோசோல் (Aerosol)	மேகம், மூடுபனி, புகை
நீர்மம்	வாயு	நுரை (Foam)	நுரைகள்
	நீர்மம்	பால்மம்	பால், கிரீம் (Cream)
	திடம்	கரைசால் (Sol)	மண், கோந்து

1	2	3	4
திடம்	வாயு	திடநுரை (Solid foam)	கடல்நுரை கேக்(Cake) உராய்கற்கள் (pumice stone)
	நீர்மம்	களி (Gel)	தயிர் (Curd) பூட் பாலிஷ் (Boot polish)
	திடம்	திடக்கரைசல் (Solid sol)	மணிகள்

நாம் இப்பாடத்தில் பெரிதும் கற்பது கரைசால் (Sol) பொருள்களைப்பற்றியதாகும். கரைசால்கள் இருவகைப்படும். ஒன்று கரைப்பான் விரும்பும் (lyophilis) கரைசால்கள்; மற்றொன்று கரைப்பான் வெறுக்கும் (lyophobic) கரைசால்கள்.

கூழ்க் கரைசலாக்கலும் (Peptisation) தோய்தலும் (Coagulation) :—

உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளைக் கரைசால்களாகத் தயாரிக்கும்பொழுது சிறிது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலைச் சேர்த்தால் கரைசால்கள் நிலையாக்கப் (Stabilize) படுகின்றன. அதுபோலவே ஆர்சனிக்சல்பைடு கரைசால் தயாரிக்கும்பொழுது சற்று மிகுதியாக ஹைட்ரஜன் சல்பைடைச் சேர்த்தால் $Ag_2 S_3$ கரைசால் நிலையாக்கப்படுகிறது. பேரியம் சல்பேட் வீழ்படிவை நீரால் நன்முகக் கழுவினால் $BaSO_4$ கரைசால் கிடைக்கிறது. இங்கு கரைசாலை நீர் நிலையாக்குகிறது. சில்வர் குளோரைடு வீழ்படிவுடன் சிறிது சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலைப்போட்டுக் குலுக்கினால் $AgCl$ கரைசால் கிடைக்கிறது. மேலே சொன்ன காட்டுக்களில் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசல் ஹைட்ரஜன் சல்பைடு, நீர், சில்வர் நைட்ரேட்டு ஆகியவைகளெல்லாம் முறையே கூழ்க்கரைசலாக்கும் காரணி (Peptizing agents) களாம்.

சிறிதளவு மின்பகு பொருள்களை (electrolytes) கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்களுடன் சேர்த்தால் கரைசால்கள் வீழ்படிவு ஆகின்றன. இதற்கு 'தோய்தல்' எனப்பெயர். கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்களின் நிலைத்தன்மைக்குச் சிறந்த காரணம் மின் சுமைதான்; இதை 'ζ (ஸீடா) மின்னழுத்தம் (ζ-potential)' என்னும் அளவாற் குறிப்பிடுவது வழக்கம். கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்கள் மின்பகு பொருளைச் சிறிதளவு சேர்த்தாலும் தோய்வதில்லை. அவைகளின் நிலைத்தன்மைக்கு இருவிதக் காரணங்களுண்டு: ஒன்று ζ-மின்னழுத்தம்; மற்றொன்று கூழ்த் துகள்களைச்சுற்றி நீர் மூலக்கூறுகள் சூழ்ந்து அத்துகள்களைக்

காப்பது. மின்பகு பொருள்களைச் சேர்த்தபிறகு சிறிதளவு ஆல்ககால் அல்லது அசெட்டோனைச் சேர்த்தால் 'கரைப்பான் விரும்பும் கரைசாலும்' தோய்கிறது ஏனெனில் ஆல்ககால் அல்லது அசிட்டோன் நீர்நீக்கியாகப் பயன்படுகிறது. இதற்கு மாறாகப் பெருமளவு உப்பைச் சேர்த்தால் உப்புக்கரைசலே நீர் நீக்கியாகப் பயன்பட்டு ζ-மின்னழுத்தத்தையும் குறைத்துத் தோய்தலைக் கொடுக்கிறது. இம்முறைக்கு 'உப்பிட்டுப்பிரித்தல் (Salting out)' எனப்பெயர்.

ஹார்டி-ஷூல்ஸே விதி :—கரைசலைத் தோயவைக்க மின்பகு பொருளைப் பயன்படுத்துகிறோம். அயனியில் குறிக்கும் இணைதிற னுக்குத் தகுந்தவாறு மின்பகுளியின் தோய்தல் திறன் மாறுகிறது. கரைசாலின் மின்குறிக்கு எதிர்குறி அயனியே தோய்தலுக்குக் காரணியாகும். ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்சைடு கரைசால் ஒரு நேர் மின்னேற்ற (+ve)க் கரைசலாகும். கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள உப்புக்களில் எதிர்மின் அயனிகளும் அவைகளின் இணைதிறனும் இதன் தோய்தலுக்குக் காரணிகளாகும். ஆர்சனிக் சல்பைடு கரைசால் எதிர்மின்னேற்றம் (—ve) கொண்ட கரைசாலாகும் கீழே கொடுககப்பட்டுள்ள உப்புக்களின் நேர்மின் அயனிகளு அவைகளின் இணைதிறனும் இதன் தோய்தலுக்குக் காரணி-களாகும்.

ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்சைடுக் கரைசாலும் (+ve)-உப்புக்களும்

உப்பு	தோய்விக்கும் அயனி	உப்புக்களின் அடர்வு மி.மோல/லிட்டர்
K Cl	Cl -	102
$K_2 SO_4$	SO_4 - - - - -	0.219
$K_3 Fe (CN)_6$	$Fe (CN)_6$	0.096

ஆர்சனிக் சல்பைடு கரைசாலும் (—ve)-உப்புக்களும்

உப்பு	தோய்விக்கும் அயனி	உப்பின் அடர்வு மி.மோல்/லிட்டர்
Na Cl	Na+	51
$Ba Cl_2$	Ba++	0.69
$Al Cl_3$	Al+++	0.093

கூழ்காப்புத்திறன் எண் (Gold Number) :

சிறிதளவு கரைப்பான் விரும்பும் கரைசாலைக் கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசாலுடன் கலந்தால் கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால் காப்பு ஆற்றலைப் பெற்றுவிடுகிறது. சேர்க்கப்பட்ட கரைப்பான் விரும்பும் கரைசாலைக் 'காக்கும் கூழ் (Protective colloid)' என அழைப்பர். ஜெலடின், அராபிக் கோந்து, முட்டை

ஆல்புமின், ஹேமோகுளோபின் முதலியவை காக்கும் கூழாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இவை யாவும் கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களாகும். இவைகளின் காப்புத்திறன் 'கூழ்காப்புத் திறன் எண்' என்னும் அலகால் அழைக்கப்படுகிறது.

இதன் வரைவிலக்கணம் :— 10 க.செ.மீ. நியம (standard) செந்நிறத்தங்கக் கரைசாலை 1 க.செ.மீ. 10% NaCl கரைசலுடன் சேர்க்கும்பொழுது நீலநிறமாக மாருமல் (தோய்தலுக்கு அறிகுறி) தடுக்கத் தேவையான காக்கும் கூழின் (Protective colloid) மில்லி கிராம் எடை ஆகும்.

சில காக்கும் கூழ்களின் காப்புத்திறன் எண்களாவன :—

	சராசரி மதிப்பு
ஜெலடின் (Gelatine)	0.008
ஹேமோ குளோபின் (Haemoglobin)	0.03
முட்டை ஆல்புமின் (Egg albumin)	0.20
அராபிக் கோந்து (Gum Arabic)	0.20

கூழ்நிலைக் கரைசால்களை (Colloidal sols)த் தயாரித்தல் :—

தயாரிக்கும் முறைகளை இருவிதமாகப் பிரிக்கலாம்.

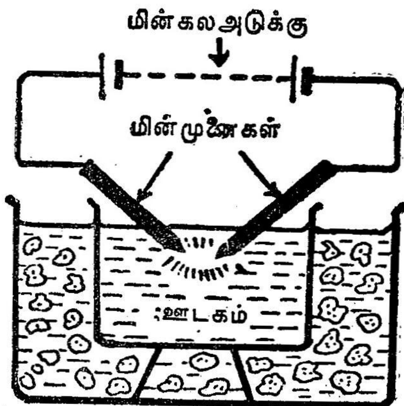
(i) பிரிகை முறை (Dispersion method)
(ii) சேர்க்கை முறை (Condensation method)

பிரிகை முறை

(அ) திடப்பொருளைக் கூழ்ஆலையில் (Colloid mill) கொடுத்துப் பொடியாக்கிக் கரைப்பானுடன் கலந்து கரைசால்களைத் தயாரிக்கலாம். இவ்வாலையில் வட்டவடிவத்தட்டு ஒன்றுக்கு எதிர்த்திசையில் மற்ரென்று விரைவாகச் சுழலுகிறது. இதற்கிடையில் திடப்பொருள் சிக்கிப் பொடியாகிறது.

(ஆ) **கூழ்க் கரைசலாக்கு முறையால்** (Peptisation) AgCl, $BaSO_4$ முதலிய கரைசால்களை வீழ்படிவிலிருந்து தயாரிக்கலாம். மிகச்சிறிய அளவு AgCl வீழ்படிவுடன் KCl அல்லது $AgNO_3$ கரைசலைச் சேர்த்துக் குலுக்கினல் AgCl கரைசால் கிடைக்கிறது. அதுபோலவே $BaSO_4$ வீழ்படிவை மிகுந்த நீராற் கழுவினல் $BaSO_4$ கரைசால் கிடைக்கிறது. விளக்குக் கரியைச் (Lamp Black) சிறிது கோந்துடன் நீரில் குலுக்கினற் கரைசால் கிடைக்கிறது. இதில் கோந்து கரைசாலாக்கும் காரணியாக (Agent) இருக்கிறது. ஜெலாட்டின் (gelatine), கோந்து முதலியவற்றை நீருடன் கலந்து குலுக்கினல் அவை கரைசால்களைக் கொடுக்கின்றன.

(இ) பிரடிக் மின்பிரிகை முறை (Bredig's electrodispersion method) - தங்கம், வெள்ளி, செம்பு முதலிய உலோகக் கம்பி முனைகளை நீரில் அமிழ்த்தி முனைகளின் இடையே படத்திற் காட்டியபடி நேர் மின்னோட்டத்தில் (Direct Current) மின்பிறை (Electric arc) உண்டாக்கி அந்தந்த உலோகக் கரைசாலைப் பெறலாம். சிறிதளவு பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடைக் கரைசாலாக்கும் காரணியாகப் பயன்படுத்துவது வழக்கம். இம்முறையில் உலோகம் ஆவியாகிப் பிறகு சேருகிறது (condense).



பிரெடிக் மின்பிறை முறை

படம் 10.1

ஸ்வெட்பர்க (Svedberg) என்பவர் மாற்று மின்னோட்டத்தில் (alternating current) உலோகக் கம்பிகளிடையே தீப்பொறியைப் (Spark) பயன்படுத்தினர்.

சேர்க்கை முறை:—இம் முறையில் அயனிகளும் மூலக்கூறுகளும் சேர்க்கையால் (Condensation கூழ்நிலையை அடைகின்றன.

(அ) கரைப்பானை மாற்றிக் கூழ்நிலையைப் பெறுதல்:-சல்பர் பாஸ்பரஸ் முதலியவை ஆல்ககாலில் கரைகின்றன. இக்கரைசலை மிகுந்த அளவு நீருடன் கலந்து குலுக்கினால் கரைசால் கிடைக்கிறது. நிலையாக்கும் காரணி (Stabilizing agent) ஒன்றைச் சேர்க்கவேண்டும்.

(ஆ) இரட்டைச்சிதைவு முறை;—ஹைட்ரஜன் சல்பைடை ஆர்சினியஸ் ஆக்சைடுக்கரைசலுடன் கலந்தால் As_2S_3 கரைசால் கிடைக்கிறது. H_2S கரைசலே நிலையாக்கும் காரணியாகப் பயன்படுகிறது.

(இ) ஆக்சிஜன் ஒடுக்கும்:—ஹைட்ரஜன் ஆரிக் குளோரைடு $HAuCl_4$ கரைசலுடன் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாகிய (Reducing agent) ஃபார்மால்டிஹைடு, ஹைடிரசைன (Hydrazine) அல்லது டேனிக் அமிலத்தைப (Tannic acid) பயன்படுத்தித் தங்கக் கரைசாலைப் (Gold Sol) பெறலாம. பாஸ்பரஸ்-ஈதர் கரைசலையும் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாகப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

சில்வர் நைட்ரேட்டு கரைசலை மேலே கூறப்பட்ட ஒடுக்கிகள் ஒன்றால் ஒடுக்கி கேரீ லீ சில்வர் சால் (Carey Lee's Silver Sol) பெறப்படுகிறது. இங்கு காரக் கரைசலையுடைய டெக்ஸ்டிரின் (alkaline Dextrine) நிலையாக்கும் காரணியாகப் பயன்படுகிறது.

சல்பர் டை ஆக்ஸைடுக் கரைசலை ஹைட்ரஜன் சல்பைடுக் கரைசலால் ஒடுக்கி (reduce) சல்ஃபர்க் கரைசால் கிடைக்கப் பெறுகிறது.



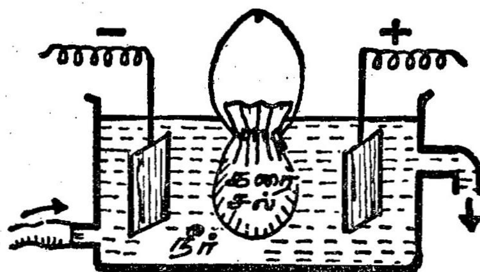
$$2H_2S+SO_2 \rightarrow 2H_2O+3S\downarrow$$

(ஈ) நீரால் பகுத்தல்:—நீர்த்த ஃபெரிக் குளோரைடுக் கரைசலை நீருடன் கொதிக்கவைத்தால் $Fe(OH)_3$ கரைசால் கிடைக்கிறது. அதுபோலவே $AlCl_3$ கரைசல், $Al(OH)_3$ கரைசாலைக் கொடுக்கிறது.

கரைசாலைச் சுத்தி செய்தல் (Purification of Sols)

1. கூழ்ப் பிரிப்பு (Dialysis) முறை:—

பலவகையான சவ்வுகளைப் பயன்படுத்திப் பலவகையான கூழ்கள் துப்புரவு செய்யப்படுகின்றன. மின்பகு பொருள்களே சிறப்பான மாசுகளாகும் (impurity). சவ்வுகளிற் கூழ்களைக் கட்டி மிக்க அளவு நீரின் நடுவில் வைத்துக் கலக்கினால் மின் பகு



மின் கூழ்பிரிப்பு

படம் 10 2

பொருள்கள் வெளியில் ஊடுருவிச் சென்றுவிடும். இருமின் முனைகளை இருபக்கங்களிலும் படத்திற் காட்டியபடி அமிழ்த்தி வைத்தால் மின்விசையால் அயனிகள் மேலும் விரைவாகச் சவ்வின் வழியே வெளிவரும். வெளிநீரை அடிக்கடி மாற்றவேண்டும்.

2. மிக நுண்ணிய வடிகட்டியால் வடித்தல் (Ultra filtration):—

சாதாரண வடித்தாள் (Filter paper) வழியாகக் கரைசால்கள் வடியும் ஆனால் குறிப்பிட்ட அடர்வுள்ள கொல்லோடியான்

(Collodion) கரைசலில் நனைத்த வடித்தாள் வழியாக மின்பகு பொருள் தான் செல்லும்; கரைசால் செல்ல முடியாது. இதைப் பயன்படுத்திக் கரைசாலிலுள்ள மாசுகளை அகற்றலாம்.

3. மீமைய விலக்குப்பொறி (Ultra centrifuge):—

மிக விரைவுள்ள மையவிலக்குப் பொறியை 'மீமையவிலக்குப் பொறி' என்பர். இது நிமிடத்திற்கு 15,000 தடவைக்குமேல் சுற்றும் திறனுடையது. இவ்விறைவிற் கரைசால் துகள்கள் கீழே படியும்; மேலுள்ள கரைப்புானை எடுத்துவிட்டு மறுபடியும் மாசற்ற கரைப்பானில் துகள்களைத் தொங்கவிட்டுத் தூய்மையான கரைசாலைத் தயாரிக்கலாம்.

கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களுக்கும் கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்களுக்கும் உள்ள வேறுபாடுகள் ;—

(1) கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் பாகுநிலை (viscosity) நீரைவிட மிகக் கூடியது. அதன் பரப்பு இழுவிசை (Surface tension) நீரைவிட மிகக்குறைவு. கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்களின் பாகுநிலையும் பரப்பு இழுவிசையும் நீரின் மதிப்பை ஒத்தது.

(2) கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களில் பிரிகைநிலைப் பொருளின் (Disperse phase) அடர்வைக் கூட்டலாம். கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்களின் பிரிகைநிலைப்பொருளின் அடர்வை கூட்ட முடியாது. குறைந்த அளவிலேயே இருக்கும்.

(3) கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்கள் மீள்தன்மை உடையவை. அதாவது நீரற்ற நிலைக்குத் துகள்களைக் கொண்டு வந்து மீண்டும் நீரைச்சேர்த்துக் கரைசாலாக ஆக்கலாம். கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்கள் அதுபோன்று மீள்தன்மை யுடையனவல்ல. நீரை நீக்கித் திடப்பொருளான பிறகு மீண்டும் கரைசாலாக ஆக்குவது கடினம்.

(4) கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களைச் சேர்ந்தவை ஜெலடீன்கோந்து, கேசீன் (Casein), அகரகர் (Agaragar) முதலியவைகளாகும். இவை நிலையானவை (Stable). துகள்களைச் சுற்றி நீர்ம மூலக்கூறுகளின் பாதுகாப்பு உண்டு. இதனால் சிறிதளவு மின்பகு பொருளைச் சேர்த்தால் நிலைகுலைந்து தோயாது; வீழ்படிவு ஏற்படாது. தோய்விப்பதற்கு மிகக் கூடிய அளவு உப்புக்களைச் சேர்க்கவேண்டும். ஆனால் கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்களான அனங்ககச்சேர்மங்களின் கரைசால்கள் [$Fe(OH)_3$, As_2S_3, $AgCl$] நிலையானவை அல்ல. சிறிதளவு மின்பகுபொருளைச் சேர்த்தாலும் தோய்ந்து விடுவனவாம்.

(5) கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் துகள்களை அல்ட்ரா மைக்ராஸ்கோப்பினால் பார்க்க முடியாது. கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்களின் துகள்களைப் பார்க்கமுடியும்.

(6) கரைப்பான் விரும்பும் கரைசாலின் துகள்கள் மின்புலத்தில் நகரா அல்லது இரு மின்முனைகளையும் நோக்கி நகர்வனவாம். கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்கள் மின்புலத்தில் ஒரு திசையிலேதான் நகர்வனவாம்.

கூழ்கரைசால்களின் பௌதிக இயல்புகள் (Physical properties of colloidal sols) :—

1. **அடர்த்தி :** கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்களின் அடர்த்திக்கும் கரைப்பானின் அடர்த்திக்கும் பெரிதும் வேறுபாடு இல்லை. கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் அடர்த்தி கரைப்பானைவிடச் சற்றுக் கூடியது.

2. **பரப்பு இழுவிசை :** கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் பரப்பு இழுவிசை கரைப்பானின் பரப்பு இழுவிசையை விடக் குறைந்த மதிப்புடையது. இதனாலேதான் அக்கரைசால்கள் எளிதில் நுரையைக் கொடுக்கின்றன. நுரையைக் கொடுப்பதற்குக் கரைசாலின் மேற்பரப்பின் அடர்த்தி உள்ளிருப்பதை விடச் சற்றுக் கூடுதலாகவோ குறைவாகவோ இருத்தல் வேண்டும். கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால்களின் பரப்பு இழுவிசை கரைப்பானை ஒத்தது.

3. **பாகுநிலை :** பாகுநிலை கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களின் இயல்புக்குத் தகுந்தவாறு மாறுகிறது. கரைசால்களின் துகள்கள் கோளவுருவத்திலிருப்பின் **பாய்சல் விதி** மீறப்படுவதில்லை. மற்ற உருவங்களிருப்பின் **பாய்சல் விதி** மீறப்படுகிறது. ஜெலடின், அகரகர் போன்ற திடப்பொருள்கள் கரைசால்களைக் கொடுக்கும்போது மிக்க எண்ணிக்கையில் நீர்மூலக்கூறுகளைப் பிரிகைநிலைப் பொருளுடன் இழுத்துக்கொள்கின்றன. இதனால் பிரிகைநிலைப் பொருளின் கனஅளவு கூடுகிறது. கீழுள்ள சமன்பாட்டில் ϕ-ன் மதிப்பு கூடுகிறது.

$$\eta_{\text{சுய}} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 2.5\,\phi$$

$\eta_{\text{சுய}}$—சுயபாகுநிலை (Specific viscosity)

η—கரைசாலின் பாகுநிலை

η_0—கரைப்பானின் பாகுநிலை

$$\phi = \frac{\text{பிரிகைநிலைப் பொருள் கன அளவு}}{\text{பிரிகை ஊடகத்தின் கன அளவு}}$$

ζ-மின் அழுத்தமும் பாகுநிலையைப் பாதிப்பதாகத் தெரிகிறது. ஏனெனில் சிறிதளவு மின்பகு பொருளைக் கரைப்பான் விரும்பும்

கரைசாலிற் சேர்த்தால் பாகுநிலை பெரிதும் குறைகிறது. இதற்கு 'மின்பாகுநிலை விளைவு (Electroviscous effect)' எனப்பெயர்.

4. **தொகைசார் பண்பு** (Colligative property): இப்பண்புகளில் சிறப்பானது சவ்வூடுபரவலழுத்தமாகும். கொதிநிலை ஏற்றம் உருகுநிலைத் தாழ்வு முதலிய முறைகளில் கரைசாலின் பண்பே மாற்றமடைவதால் அவைகளைப் பயன்படுத்துவதில்லை. சவ்வூடு பரவலழுத்தத்தால் கரைசால்களின் துகள் எடைஎண் (Particle weight) கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. கரைசால்களில் சாதாரணக் கரைசல்களைவிட துகள்களின் எண்ணிக்கை குறைவு. தொகைசார் பண்புகள் துகள்களின் பண்பைச் சார்ந்தவையல்ல. எண்ணிக்கையைச் சார்ந்தனவாகையாற் சவ்வூடு பரவலழுத்தத்தைத் தவிர மற்றத் தொகைசார் பண்புகளை அளப்பது கடினம். ஏனெனில் அவைகளெல்லாம் மிகச்சிறிய மதிப்பையுடையவை. சவ்வூடு பரவலழுத்தத்தால் துகள் எடைஎண் 500,000 வரையில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ளது. ஸ்டார்ச்சின் சராசரித் துகள் எடையெண் 32,000 ஆகும்.

5. **பரப்புக் கவர்ச்சி** (Adsorption): கூழ்நிலையில் பிரிகை நிலைப்பொருள்களின் பரப்பு மிகுதியானது. இவைகளின் கவர்ச்சியால் கரைசலிலுள்ள அயனிகள் இவைகளின் மேற் படிந்து கரைசால்கள் மின்குறியுற்றதாகி விடுகின்றன. ஒத்த மின்குறியுற்ற துகள்களின் எதிர்த்துத்தள்ளு (Repulsion) விசையால் கரைசால்கள் நிலையாக்க (Stabilise)ப் படுகின்றன. பிறகு மின்பகு பொருளைச் சேர்க்கும்பொழுதும் அயனிகள் கரைசால் துகள்களின்மேற் படிந்து மின்சுமையை நடுநிலையாக்கி விடுவதால் தோய்தல் ஏற்படுகிறது. மேலும் காப்புக்கூழ்கள் கரைப்பான் வெறுக்கும் கரைசால் துகள்களின்மேல் கவர்ச்சியால் படிவதால் அத்துகள்கள் தோய்தலிலிருந்து காக்கப்படுகின்றன. இவ்வாறாகக் கூழ்களின் இயல்புக்குப் பரப்புக் கவர்ச்சி ஒரு சிறந்த காரணமாகும்.

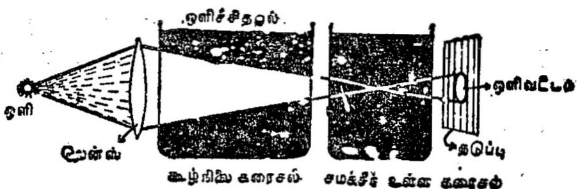
6. **அழுக்கைப்போக்கும் காரணி** (Detergent):—பிரிகை நிலைப்பொருளாகவும் நீர் பிரிகை ஊடகமாகவும் எண்ணெய் இருந்தால் அந்தக் கரைசாலை 'பால்மம் (emulsion)' என்கிறோம். இதுபோலப் பால்மத்தைத் தயாரிக்க மூன்றாவது பொருள் ஒன்று தேவைப்படுகிறது. அதைப் 'பால்மமாக்கும் காரணி (Emulsifying agent)' என்பர். சிறந்த பால்மமாக்கும் காரணிகளாவன: சோப்பு, சங்கிலித் தொடருள்ள சல்பானிக் அமிலங்கள், சல்பேட்டுகள். ஆகியவை நீருக்கும், எண்ணெய்க்கும் நடுவிற் சென்று இடைப் பரப்பு இழுவிசையைக் (Interfacial tension) குறைத்துப் பால்மமாக்க உதவுகின்றன. இவை பெரும்பாலும்

மின்முனைத் தொகுதியை (Polargroups) உடையவை. அதனாலே தான் சோப்பை அழுக்குப் போக்கியாகப் பயன்படுத்துகிறோம்.

7. **பரப்புக் கவர்ச்சி பகுப்புமுறை (Chromatography):—** பிரித்தெடுக்கக் கடினமான கூறுகளைக்கொண்ட அங்ககச் சேர்மக் கலவையை இம்முறையால் பிரிக்கலாம். இதற்கு வேண்டியது தூய அலுமினா (alumina) அல்லது மெக்னீசியம் ஆக்சைடு அல்லது கரிப்பொடி. 2 செ. மீ. விட்டமும் ஒரு மீட்டர் நீளமுமுள்ள கண்ணாடிக் குழாயில் அலுமினா அல்லது மேலே சொன்ன பொருளில் ஒன்றை நன்றாகப் பொடிசெய்து நெருக்கமாக அடைக்கவேண்டும். ஒரு பக்கத்தை அடைப்பானால் மூடி அதன் வழியே ஒரு சிறு கண்ணாடிக் குழாயைச் செருகவேண்டும். அடைப்பான் பக்கத்தைக் கீழே வைத்துச் செங்குத்தாக நிறுத்தி அங்ககக் கலவையை அசெட்டோன் அல்லது ஈதரிற் கரைத்து மேலே ஊற்றவேண்டும். விரைவாகக் கவரக்கூடிய அங்ககச் சேர்மம் மேலடுக்கிலேயே ஈர்க்கப்பட்டுவிடும். அதற்குக் கீழே அதைவிடக் குறைவாக ஈர்க்கப்பட்டவை படியும். இவ்வாறு பல அடுக்குகளிற் கலவையின் கூறுகள் படியும். கடைசியாக கரைப்பானைக் குறித்த அளவு ஊற்றிக் கூறுகளைக்கொண்ட தூளை நல்ல இடைதூரங்களிலே இருக்கச் செய்யலாம். பிறகு சேர்மங்களுடன் கூடிய பொடியைக் குழாயிலிருந்து வெளியே தள்ளி நிறத்திற்குத் தகுந்தவாறோ (அல்லது புற ஊதா ஒளியின் ஊடுருவலால் ஏற்படும் நிறத்திற்குத் தகுந்தவாறோ) கூரிய கத்தியாற் பிரித்துக் கரைப்பானிற் கரைத்துக் கூறுகள் (Constituents) பிரித்தெடுக்கப் படுகின்றன. அங்ககச் சேர்மங்கள் பெரும்பாலும் நிறவேறுபாடு உள்ளவை யாதலால் இம்முறைக்கு 'நிறவரைபடம் (Chromatograph)' என்னும் பெயர் முதலில் கொடுக்கப்பட்டது.

ஒளிசார் பண்புகள் (Optical properties)

1. **டிண்டால் விளைவு** (Tyndall effect) :—ஒளிக்கதிரைச் சமச் சீருள்ள கரைசல் (homogeneous solution) வழியே செலுத்தி

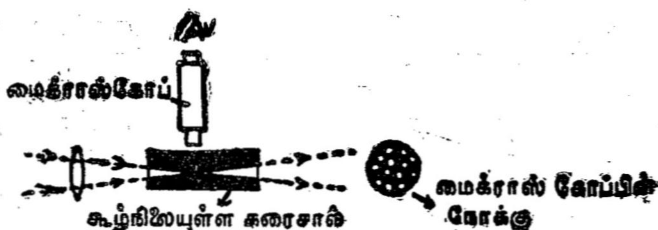


டிண்டல் விளைவு

படம் 10·8

வெளியிலிருந்து பார்த்தால் ஒளி ஊடுருவிச் செல்வதைப் பார்க்க முடியாது. அதே ஒளிக்கதிரைக் கரைசாலின் (colloidal sol) வழியே செலுத்தினால் ஒளியின் பாதை வெளியிலிருந்து பார்த்தால் நன்ருகத் தெரியும். கரைசாலின் துகள்கள் ஒளியைச் சிதறவைப்பதால் இதுபோலத் தெரிகிறது. இதுபோன்ற சிதறல் விளைவு '**டின்டால் விளைவு**' எனப்படுகிறது.

2. **அல்ட்ரா மைக்ராஸ்கோப்** (Ultra-microscope):—**ஸிக்மாண்டி** (Zsigmondy) என்பவர் *1903*-ஆம் ஆண்டில் இம்முறையைக் கண்டுபிடித்தார். மின்பிறைவிளக்கின் சுடர்வீசும் ஒளிக்கதிர்கள் ஒரு கலத்திலுள்ள கரைசாலின் வழியே கிடைமட்டத்திற் செலுத்தப்படுகின்றன. சாதாரண நுண்ணோக்கி (Microscope) ஒன்று செங்குத்தாக (படம் 10-4) வைக்கப்பட்டு



படம் 10.4

அதன்வழியே கரைசால் நோக்கப்படுகிறது; இருட்டாக இருக்கிறது. அந்த கருப்புத்திரையினுள் சில துகள்கள் மின்னுகின்றன. இங்குமங்கும் ஓடுகின்றன. பார்ப்பவை துகள்கள் அல்ல. துகள்களாற் சிதறிய ஒளியாகும். ஆகையால் துகள்களின் உண்மையான உருவத்தைக் காணமுடியாது. இதிலிருந்து கரைசால் ஒரு சீர்மையற்ற (Heterogeneous) கரைசலென்பது தெளிவாகிறது.

இயக்க இயல்புகள் (Kinetic properties)

சிறப்பான இயக்க இயல்புகள் மூன்ருகும். (1) **விரிவுதல்** (Diffusion) (2) **பிரௌனியன் சலனம்** (Brownian movement) (3) படிதல் (Sedimentation).

(1) **விரவுதல்** :—கரைசலின் துகள்கள் சாதாரண மூலக்கூறுகளைவிட மிக மெதுவாக விரவுகின்றன. துகள்கள் கோள உருவுடையவைகளாகவும் கரைப்பானின் மூலக்கூறுகளைவிடப் பெரியவைகளாகவு மிருப்பின் இயக்கக்கொள்கை (Kinetic theory) யின்படி ஐன்ஸ்டீன் கீழுள்ள சமன்பாட்டை வருவித்தார்;

$$D = \frac{RT}{N}\left(\frac{1}{6\pi\eta r}\right)$$

η—ஊடகத்தின் பாகு நிலை குணகம்

r—கூழ் துகளின் ஆரம்

R—வாயுமாறிலி

T—தனிவெப்பநிலை

N—அவோகாட்ரோ எண்

D—அலகுநேரத்தில் அலகுப்பரப்பின் ஊடே செல்லும் கரைசாலின் விரவுதல் அளவு

(2) **பிரௌனியன் சலனம்** :—அல்ட்ராமைக்ராஸ்கோப்பின் வழியாகப் பார்க்கும்பொழுது கூழ்த்துகள்கள் அங்குமிங்கும் ஓடிக்கொண்டிருப்பது புலனாகிறது. இதை முதலில் **பிரௌன் (Brown)** என்னும் தாவரயியல் வல்லுநர் 1827–ஆம் ஆண்டில் ஆராய்ந்தார். இதுவே இப்பெயர் வந்ததற்குக் காரணமாகும். இந்த இயக்கமானது ஊடகத் (medium)தின் மூலக்கூறுகளின் இயக்கத்தின் ஒளிவலையேயாகும். ஊடகத்தின் மூலக்கூறுகள்



பிரௌனியன் சலனம்

படம் 10.5

இயக்கக் கொள்கையின்படி இங்குமங்கும் ஓடிக்கொண்டிருக்கின்றன. இவை கரைசால் துகள்களின்மேல் மோதுகின்றன. பெரியவையான கரைசால் துகள்கள் இம்மோதலின் பயனாக இடத்திற்கு இடம் நகருகின்றன. இதையே நாம் அல்ட்ரா மைக்ராஸ்கோப்பினால் பார்க்கிறோம். **ஏ. ஐன்ஸ்டீன்** என்பவர் இந் நகர்ச்சியையும் மேலே கூறிய விரவுதல் சமன்பாட்டையும் இணைத்து ஒரு சமன்பாட்டை வெளியிட்டார் :

$$D = \frac{\Delta^2}{2t} = \frac{RT}{6\pi N\eta r}$$

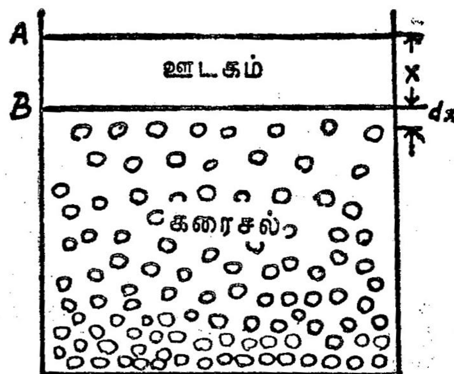
$$\Delta^2 = \frac{RT}{N}\left(\frac{t}{3\pi\eta r}\right)$$

Δ = 't' நேரத்தில் x அச்சில் கரைசால் துகள்கள் நகர்ந்த தூரம்.

இச்சமன்பாட்டைப் **பெரின் (Perrin)** என்பவர் முதன்முதலில் **அவோகாட்ரோ** எண்ணைக் கண்டுபிடிக்கப் பயன்படுத்தினார். அவர் சோதனைக்கு பயன்படுத்திய கூழ் காம்போஜே (Gamboge) கூழாகும். அதன் துகள்களின் ஆரம் $(0.2—11.5) \times 10^{-4}$ செ.மீ.

அவர் கண்டுபிடித்த N-னின் மதிப்பு 6.85×10^{23} யாகும். நவீன மதிப்பு 6.02×10^{23}.

படிதல்: கூழை ஆடாமல் அசையாமல் வைத்திருந்தால் எளிதாக அதன் துகள்கள் முதலிற் படிவதில்லைபோலத் தோன்றினும் பல நாட்கள் கழித்துப் புவிஈர்ப்பு விசையாற் கீழ்நோக்கிச் சென்று படிகின்றன. ஊடகத்தின் அடர்த்தியைவிடக் கரைசால்



புவி ஈர்ப்பினுல் படிதல்

படம் 106

துகள்களின் அடர்த்தி கூடுதலாகவிருப்பின் கீழே படிவது எளிது. இதைப்படியாமல் தடுப்பது ஊடகத்தின் உராய்வு விசை (frictional force)யாகும். இவ்விரு விசைகளுக்கு மிடையேயுள்ள சார்பினுல் கோளவுருவமுள்ள கரைசால் துகள்களுக்கு **ஸ்டோக் விதி** (Stoke's law)யைப் பயன்படுத்தலாம். இவ்விதியின்படி

$$v = \frac{2}{9} gr^2 \frac{(d-dm)}{\eta}$$

v – படியும் திசை வேகம்
g – புவிஈர்ப்பு முடுக்கம்
dm – ஊடகத்தின் அடர்த்தி
r – படியுர் துகளின் ஆரம்
η – பாகுநிலை குணகம்
d – துகளின் அடர்த்தி

இம்முறையைப் பயன்படுத்திப் **பெர்ரின்** கரைசால் துகள்களின் ஆரத்தைக் கணக்கிட்டார்.

புவிஈர்ப்பு முடுக்கத்தாற் படியும் துகள்களின் விரைவு மிகக் குறைவு இதைக்கூட்ட அதிவிரைவு மையவிலக்குப் பொறி (ultra centrifuge)யை **ஸ்வெட்பர்க்** (Svedberg) என்னும் விஞ்ஞானி முதலிற் கண்டுபிடித்துப் பயன்படுத்தினர். இதில் புவிஈர்ப்பு விசைக்குமாருக மையவிலக்கு விசை படிதலில் ஈடுபடுகிறது. புவி

ஈர்ப்பு விசையைவிட 10^6 மடங்கு கூடிய விசையை இதனுற் பெற முடியும். மையவிலக்குப் பொறியிலிருக்கும்பொழுது கரைசால் துகளின் படியும் விரைவை (Sedimentation velocity) ஒளிசார் முறையாற் கண்டறிய ஒளிப்படத்தைப் (photograph) பயன் படுத்துகிறுர்கள்.

படியும் சமநிலை (Sedimentation equilibrium)யைப் பயன் படுத்தியும் கரைசால் துகள்களின் மூலக்கூறு எடையெண்ணையும் ஆரத்தையும் கணக்கிடலாம். அதிவிரைவு மையவிலக்குப் பொறியில் நீண்ட நேரம் வைத்துச் சுழற்றப்பட்ட கரைசால் களின் துகள்கள் படியாமற் குறித்த இடங்களில் நின்றுவிடு கின்றன. இதைத்தான் படியும் சமநிலை என்கிறேம்.

$$ln\frac{C_2}{C_1} = \frac{M\omega^2 (d - dm)(x_2^2 - x_1^2)}{2\,RTd}$$

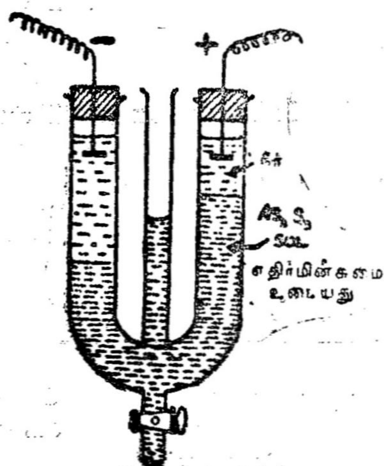
C_1, C_2 என்பவை x_1, x_2 என்னும் (அச்சிலிருந்து) தூரங்களில் முறையே கரைசால் அடர்வுகள் (Concentration)
ω-சுழலும் கோண வேகம் (angular velocity)
M-துகள்களின் மூலக்கூறெடை எண்
d-துகளின் அடர்த்தி
dm-ஊடகத்தின் அடர்த்தி
R-வாயு மாறிலி
T-தனி வெப்பநிலை

மின்சார் பண்புகள் (Electrical properties):

மின்சார் பண்புகளில் சிறப்பானவை மூன்ருகும்: (1) மின் முனைக்கவர்ச்சி (Electrophoresis) (2) மின்வழி ஊடுபரவுதல் (Electro-osmosis) (3) டானன் சவ்வுச் சமநிலை (Donnan Membrane equilibrium).

1. மின்முனைக் கவர்ச்சி: கரைசாலின் துகள்கள் மின் முனையை நோக்கி நகருகின்றன. U-வடிவக் குழாயில் கரைசாலை (படம் 10-7) எடுத்துக்கொண்டு இருபுறமும் நீரைவிடவேண்டும். நீருக்கும் கரைசாலுக்குமுள்ள இடைவரம்பு நன்ருகத் தெரிய வேண்டும். இரண்டு பிளாட்டினம முனைகளை படத்தில் காட்டிய படி செருகவேண்டும். மின் இயக்க விசையைச் (Electromotive force) செலுத்திஞல் மேலே கூறப்பட்ட இடைவரம்பு நகரு வதைக் காணலாம். இதை 'மின்முனைக் கவர்ச்சி விரைவு (Electrophoretic velocity)' என்பர். நகரும் விரைவை அளக்க லாம். நகரும திக்கிலிருந்து கரைசால் துகள்களின் மின்சுமை நேர்மின் தன்மையதா, எதிர்மின் தன்மையதா என்பதை அறியலாம். காரச்சாயங்களின துகள்களும் உலோக ஹைட்ராக் சைடு கரைசால் துகள்களும் நேர்மின சுமையையுடையவை.

இவை எதிர்மின் முனையை நோக்கி நகரும். உலோகக் கரைசால்கள், உலோக சல்ஃபைடுக் கரைசால்கள், சல்ஃபர் கரைசால்—



மின்முனைக்கவர்ச்சி.

படம் 10.7

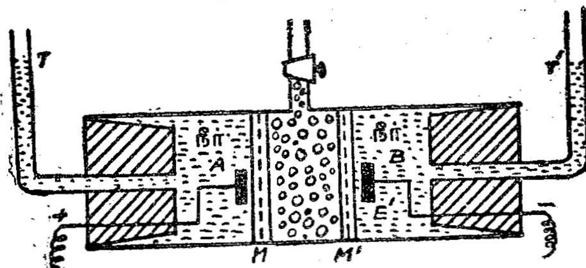
முதலியவைகளின் துகள்கள் எதிர்மின் சுமையையுடையவை; இவை நேர்மின் முனையை நோக்கி நகரும்.

ζ (ஸீடா) மின்னழுத்தம் (ζ-potential) :

கரைசால் துகள்கள் மின்சுமையுடையவை என்பதை அறிந்தோம். இதனால் அத்துகள்களைச் சுற்றி மாற்றுமின் தன்மையுள்ள மின்னடுக்கு ஒன்று மின்கவர்ச்சியால் இழுக்கப்பட்டு இருக்கும். இம் மின்னடுக்கைச்சுற்றி அதற்கு மாற்றுத் தன்மையுள்ள மற்றொரு மின்னடுக்கு இருக்கும். இதுபோன்றுள்ள அடுக்குகளை நிலை அடுக்குகள் (fixed layers) என அழைப்பர். இந் நிலையடுக்குகளுக்கும் அவைகளைச் சுற்றியுள்ள பிரிகை ஊடகத்திற்குமுள்ள மின்னழுத்த வேறுபாட்டை 'ζ-மின்னழுத்தம்' என்று கூறுவது வழக்கம்.

2. மின்வழி ஊடுபரவுதல் : இதில் பிரிகை ஊடகம் மின் முனையை நோக்கி நகரும். கரைசால்களின் துகள்கள் C என்னுமிடத்தில் நகராமல் தடுக்கப்படுகின்றன. A, B என்பவை பிரிகை ஊடகம்; E, E_1 என்பவை மின்முனைகள். ஆர்சனிக் சல்ஃபைடுக் கரைசாலை C என்னும் இடத்தில் வைத்து நகரவிடாமற்செய்து மின் இயக்க விசையைச் செலுத்தினால் பிரிகை ஊடகம் எதிர்மின்

முனையை நோக்கி நகரும். இதனால் 'T'யில் நீர்மட்டம் உயருவதைக் காணலாம். M M_1 என்பவை சவ்வுத் தடுப்புக்களாகும்.



மின்வழி ஊடுபரவுதல்

படம் 10·8

3. **டானன் சவ்வுச் சமநிலை :** M என்பது ஒரு சவ்வாகும். சவ்வின் வழியாக Na^+, Cl^- போன்ற அயனிகள் ஊடுருவிச் செல்லும். ஆனால் புரத அயனி, காங்கோ-ரெட் (Congo-red) அயனி போன்ற பெரிய அயனிகள் (R^-) ஊடுருவிச் செல்ல

துவக்கத்தில்

A		M	B	
Na^+	$[C_1]$		Na^+	$[C_2]$
Pr^-	$[C_1]$		Cl^-	$[C_2]$
Cl^-	$[0]$		Pr^-	$[0]$

சமநிலையில்

A		M	B	
Na^+	$[C_1+x]$		Na^+	$[C_2-x]$
Pr^-	$[C_1]$		Cl^-	$[C_2-x]$
Cl^-	$[x]$		Pr^-	$[0]$

படம் 10.9

முடியாது. முதலில் சவ்வுக்கு இடப்புறத்தில் C_1 அடர்வுள்ள Na R கரைசலையும் வலப்புறத்தில் C_2 அடர்வுள்ள NaCl கரைசலையும் எடுத்துக்கொள்வோம். Na^+ அயனியும் Cl^- அயனியும் ஒருபுறத்திலிருந்து மற்றொரு புறத்திற்கு வந்து சமநிலையடைந்ததாகக் கொள்வோம். இச்சமநிலையை 'டானன் சவ்வுச் சமநிலை' என்கிறோம்.

இரண்டு நிபந்தனைகளின்படி இச்சமநிலை அடையப் பெறுகிறது: (1) ஒவ்வொரு பக்கத்திலும் நேர்மின் அயனிகளின் எண்ணிக்கை = எதிர்மின் அயனிகளின் எண்ணிக்கை.

(2) வெப்ப இயக்கவியலின்படி சமநிலையில் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம் $\Delta F = O$

$$\Delta F = O = RT\, ln \frac{[N_a^+]_2 [Cl^-]_2}{[N_a^+]_1 [Cl^-]_1}$$

$$\therefore \quad (C_2 - x)(C_2 - x) = (C_1 + x)x$$
$$C_2^2 - 2C_2x + x^2 = C_1x + x^2$$
$$C_2^2 - 2C_2x = C_1x$$
$$C_2^2 = x(C_1 + 2C_2)$$
$$\frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}$$

C_2வின் அளவு கூடியிருந்தால் C_1 யைப் புறக்கணிக்கலாம்.

$$\frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{2C_2} = \frac{1}{2} \qquad C_2 = 2x$$

இதன் பொருள் யாதெனில் சோடியம் குளோரைடைக் கூடிய அளவு சேர்த்தால் அது சவ்வின் இருபக்கங்களிலும் சமமான அடர்வு கொண்டதாகவிருக்கும். அப்பொழுது சவ்வூடு பரவலழுத் தத்தைக் கீழ்க் கண்டவாறு கணக்கிடலாம். A என்னும் பக்கம் சவ்வுக்குள் இருப்பதாகக் கொண்டால்.

$$\pi = RTC = RT\ \left\{(C_1 + x + C_1 + x) - (C_2 - x) - (C_2 - x)\right\}$$
$$= RT\,(2C_1 + 2x - 2C_2 + 2x)$$
$$= 2RT\,(C_1 - C_2 + 2x) = 2RTC_1$$

மிகுந்த உப்பைச் சேர்த்து NaRரின் சவ்வூடு பரவலழுத் தத்தைச் சரியாக அளக்கலாம். அவ்வாறு மிக்க அளவு உப்புச் சேர்க்காவிடில் சோதனையால் கிடைக்கப்பெறும் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் சிறிதளவு உப்பினுற் பாதிக்கப்பட்டு தப்பான π யைக் கொடுக்கும். புரதப்பொருளின் துகள் எடையெண்ணை (Particle weight) அளக்க சவ்வூடு பரவலழுத்தத்தைப் பயன் படுத்தும்பொழுது டானன் சவ்வுச் சமநிலையை மனத்திற் கொள்ள வேண்டும்.

சவ்வுக்கு இருபுறமும் சவ்வூடுபரவும் அயனிகள் வெவ்வேறு அடர்வில் இருப்பதால் செறிவுமின்கலம் (Concentration cell) ஏற் படும் வாய்ப்புள்ளது. இதை எதிர்க்கச் சவ்வே ஒரு மின்னமுத் தத்தை ஏற்படுத்திக்கொள்ளுகிறது. இதைச் 'சவ்வு மின்னழுத் தம்' (Membrane potential) என்பர்.

களியின் (gel) பண்புகள் :—சீஸ், தயிர், பூட்பாலிஷ் முதலி யவை களியின் எடுத்துக்காட்டுக்களாகும். தனித்தன்மையுள்ள தோய்வால் களி உண்டாகிறது. இத் தோய்தலில் பிரிகை ஊடகத்துடன் பிரிகைநிலைப் பொருள் சேர்ந்து படிகிறது. 1-5% சூடான ஜெலடின் (gelatin) கரைசாலைக் குளிரவைத்தால் களியாக மாறுகிறது.

களிகளில் மீள் தன்மையுள்ள களி (Reversible gel) மீள் தன்மையற்ற களி (Irreversible gel) என இருவகையுண்டு.

மீள் தன்மையுள்ள களியில் உள்ளடங்கிய நீரின் ஒரு பகுதியை வெளியேற்றிவிட்டு மறுபடியும் நீரைச் சேர்த்தால் வேண்டிய அளவு நீரை உறிஞ்சும்; கன அளவைப் பலமடங்கு பெருக்கும். உறிஞ்சுவதற்கு ஆங்கிலத்தில் (Imbibition) என்பர். கன அளவு பெரிதாவதற்கு 'உப்புதல் (Swelling)' என்று பெயர்.

மீள்தன்மையற்ற களியிலிருந்து நீரைப்பிரித்தால் களி கண்ணாடி போற் பளபளப்பாகும் அல்லது பொடியாகும். நீரைச் சேர்த்தால் அதை மீண்டும் உறிஞ்சாது. காட்டு: சிலிகா களி (Silica gel)

சில களிகள் உறிஞ்சிய கரைப்பானைச் சிறிது நேரம் கழித்து வெளிவிடும். இதற்கு 'அழுகை (Weeping or Syneresin)' எனப் பெயர். சில களிகளை விரைவாகக் குலுக்கினுல் கரைசாலாக மாறும். அசையாமல் வைத்திருந்தால் மறுபடியும் களியாக மாறும். இத்தன்மைக்குக் 'களி-கரைசால் மாற்றம் (Thixotropy)' எனப்பெயர். காட்டு: ஃபெர்ரிக் ஆக்சைக்டு களி.

கூழ்த்தன்மையின் பயன்கள் :—

(1) கூழ் நிலையிலுள்ள மருந்துகள் எளிதாக நம் உடலின் உறுப்புக்களால் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகின்றன. காட்டு: ஆர்ஜிரால் என்னுங் கண் மருந்து, காட்லிவர் எண்ணெய் பால்மம்.

(2) பெரிய நகரங்களில் புகை பெருகித் தூய காற்றைக் கெடுத்துவிடுகிறது. இதை நீக்க மிகுந்த மின் அழுத்தமுள்ள (30,000 வோல்ட்டுகள்) மின்முனைகளைப் பயன்படுத்துகிருர்கள். புகை கூழ்நிலையிலுள்ளது. மின்சுமையையுடையது. மாறுமின் முனைக்குச் சென்று படியும் தன்மையது.

(3) இதைப் போலவே சாக்கடை நீரிலுள்ள அழுக்கை மின் முனையைப் பயன்படுத்தி வீழ்படிவாக்கி நீரைப் பிரிக்கிருர்கள், வீழ்படிவு எருவாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(4) குடிநீரிற் பல பொருள்கள் கூழ்நிலையில் கரைந்திருக்கின்றன. படிக்காரத்தைப் பயன்படுத்தி இதைப் படியவைக்கிருர்கள். Al+++ அயனி இணைதிறன் மிகுந்துள்ளதாகையால் எதிர்மின் சுமையுள்ள கூழ்த்துகள்களைப் படியவைக்கிறது.

(5) தோல்பதனிடுவது என்பது தோய்தலா (Coagulation) கும். தோலில் கூழ்நிலையிலுள்ள புரதம் டேனின் (Tannin) என்னும் அங்ககச் சேர்மத்தால் தோய்தலுக்குட்பட்டுக் கடினமாகிறது. டேனின் ஒரு எதிர்மின் கரைசாலாகும். தோலிலுள்ள நேர்மின் கரைசாலான புரதம் களியாகவுள்ளது. டேனினுக்கு மாருக குரோமேட்டும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(6) இரப்பர் கரைசாலில் துகள்கள் எதிர்மின் சுமையை யுடையவை. லாடெக்ஸ் (Latex) என்னும் இரப்பர் கரைசால் தோய்தலால் சாதாரண இரப்பராக மாறுகிறது.

(7) மனித உடலின் உறுப்புக்களைப்போல் தாவரங்களும் கரைசால் நிலையிலுள்ள உணவையே எளிதாக உட்கொள்ளு கின்றன. ஆகையாலேதான் தழை, சாணம் முதலியவைகளைக் கொண்ட கூழ்நிலையிலுள்ள மண்ணே தாவர வளர்ச்சிக்கு உகந்த தாக விருக்கிறது.

பால்மங்கள் (Emulsions)

ஒரு நீர்மத்தின் நுண்ணிய துளிகள் மற்றொரு நீர்மத்தில் பிரிகையுற்றிருக்கும் கூழ்நிலைக் கரைசலுக்கு பால்மமென்று பெயர். காட்டாக பால் ஒரு பால்மம், அதில் நீர்மக் கொழுப்பு தண்ணீரில் பிரிகையுற்றிருக்கிறது (dispersed). ஹைட்ரோ கார்பன் எண்ணெயை நீருடன் சேர்த்துக் குலுக்கினாலும், கரிம நீர்மத்தை ஆல்கஹால் அல்லது அசெட்டோனில் கரைத்து அதிக நீரில் ஊற்றினாலும், **நீரில் எண்ணெ** வகையைச் சேர்ந்த பால்மங்கள் கிடைக்கின்றன. இதில் பிரிகை ஊடகம் தண்ணீரும், பிரிகை நிலைப்பொருள் எண்ணெயுமாகும். நீரின் நுண்ணிய துகள்கள் எண்ணெயில் பிரிகையுற்றிருக்கும் பால்மத்திற்கு **எண்ணெயில் நீர்** வகையைச் சேர்ந்த பால்மம் எனப்பெயர்.

எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட பால்மம் எவ்வகையைச் சேர்ந்த தென்று கண்டுபிடிக்கும் வழி கீழ்வருமாறு : பால்மத்தின் சிறுப் பகுதியை எடுத்து மைக்ராஸ்கோப்பின் கீழேவைத்து ஒரு சொட்டு நீரை அல்லது எண்ணெயைவிட்டு கலக்கவும். எண்ணெத் துளி கலக்காமல் நீர்த்துளி மாத்திரம் சுலபமாக கலந்தால் அப்பால்மம் **நீரில் எண்ணெ**யாகும். நீர்த்துளி கலக்காமல் எண்ணெத்துளி மாத்திரம் சுலபமாக கலந்தால் அப்பால்மம் **எண்ணெயில் நீர்** வகையைச் சேர்ந்த பால்மமாகும்.

பால்மமாக்கும் கரணிகள் (Emulsifying agent) **அல்லது நிலை யாக்கும் கரணிகள்** (Stabilising agents).

மிகையளவில் பிரிகை நிலைப்பொருளைக் (disperse phase) கொண்ட பால்மங்களை தயாரிக்க பால்மமாக்கும் கரணிகள் பயன் படுத்தப்படுகின்றன. இக்கரணிகள் மூன்று வகைப்படும் :

(i) மின்முனைத் தொகுதிகளைக் கொண்ட நீண்ட சங்கிலித் தொடர் சேர்மங்களான சோப்புக்கள், சல்ஃபானிக் அமிலங்கள்,

சல்ஃபேட்டுகள் முதலியன டிடர்ஜென்ட் (detergent) என்ற பொதுப் பெயரால் அழைக்கப்படுகின்றன. அழுக்கு நீக்கிகளான இவை எண்ணைகளை நுண்ணிய துளிகளாக்கி அழுக்குகளுடன் சேர்த்து நீரில் பால்மமாக கரைக்கின்றன. கார உலோக சோப்புகள் நீரில் எண்ணை வகையைச் சேர்ந்த பால்மங்களை நிலையாக்குகின்றன. காரமண் உலோக சோப்புகளும், சின்க், இரும்பு, அலுமினியம் சோப்புகளும் எண்ணையில்-நீர் வகைப் பால்மங்களை நிலையாக்குகின்றன. இதனால் நீரில் ஹைட்ரோகார்பன் எண்ணையை கார உலோக சோப்பின் உதவியால் பால்மமாக்கிப் பிறகு, அத்துடன் இரண்டு அல்லது மூன்று இணை திறனைக் கொண்ட உலோக உப்புக்களைக் கலந்தால், இவ்வுலோகங்களின் சோப்புகள் உண்டாகி பால்மத்தை எண்ணையில் நீர்வகையைச் சேர்ந்த பால்மமாக மாற்றிவிடுகின்றன.

(ii) கரைப்பான் விரும்பும் கரைசால்களான புரதங்கள், பிசின்கள் முதலியன பால்மமாக்கும் கரணிகளாகும். பாலிலிருக்கும் பால்மமாக்கும் கரணி கெசீன் என்ற புரதமாகும்.

(iii) இரும்பு, காப்பர், நிக்கல் முதலியவைகளின் கார சல்ஃபேட்டுகள், லெட்சல்ஃபேட்டு, ஃபெர்ரிக் ஆக்சைடு, களிமண், கண்ணாடித்தூள், கால்சியம் கார்பனேட்டு, முதலியவை நீரில்-எண்ணை வகையைச் சேர்ந்த பால்மங்களை நிலையுள்ளதாக்குகின்றன. கரிக்கருப்பு எண்ணையில்-நீர் வகைப் பால்மங்களை நிலையுள்ளதாக்குகிறது.

பால்மங்களின் நிலைத்தன்மை

பால்மத்தின் பிரிகைநிலைப் பொருளுக்கும், பிரிகை ஊடகத்திற்கும் இடையேயுள்ள பொதுமுகம் அதிகபரப்பளவைக் கொண்டது. அதாவது பொதுமுகததில் இவ்விழுவிசை குறைவாகவிருக்கும் பால்மத்தை நிலையாக்கும் கரணிகள் இவ் இழுவிசையை குறைக்கின்றன. இக்கரணிகள் பிரிகை நிலைப்பொருளை சுற்றி பூசிக் கொள்ளுகின்றன. இதனால் இருபொது முகங்கள் உண்டாகின்றன—(1) எண்ணைக்கும் நிலையாக்கும் கரணிக்குமிடையிலான பொதுமுகம் (2) நிலையாக்கும் கரணிகளும் நீருக்குமிடையிலான பொதுமுகம் முதல் பொதுமுகத்தின் இழுவிசை (γ_1) இரண்டாவது பொதுமுகத்தின் இழுவிசை. (γ_2) விட அதிகமாயிருந்தால் நீரில் எண்ணை பால்மம் நிலையாக்கப்படும். γ_2ன் மதிப்பு (γ_1)ன் மதிப்பைவிட அதிகமாயிருந்தால் எண்ணையில்-நீர் பால்மம் நிலையாக்கப்படும்.

சோப் நீருடன் சுலபமாக நனைந்து இரண்டாம் இழுவிசையைக் குறைக்கிறது. ஆகையால் நீரில்-எண்ணெ வகைப்பால்மம் நிலையாக்கப்படுகிறது. மிகை இணைதிறனையுடைய உலோகங்களின் சோப்புகள் எண்ணெயால் அதிகமாக ஈர்க்கப்படுவதால் γ, இழுவிசை குறைவாகி எண்ணெயில்-நீர் வகைப்பால்மங்கள் நிலையாக்கப்படுகின்றன.

திண்ம நிலையாக்கும் கரணிகள் இரண்டுநிலைமைகளாலும் (எண்ணெ, நீர்) நனை (wet)யப்படவேண்டும். எண்ணெயில் அதிகமாக நனைந்தால் எண்ணெயில்-நீர் வகைப்பால்மமும், நீரில் அதிகமாக நனைந்தால் நீரில்-எண்ணெ வகைப்பால்மமும் நிலையாக்கப்படுகின்றன.

நிலையாக்கும் கரணிகளின் உதவியில்லாமல் தயாரிக்கப்பட்ட பால்மங்கள் நீர்த்தவைகளாகவிருக்கும். அவை கரைப்பானை வெறுக்கும் (Lyophobic) கரைசால்களுக் கொப்பானவை, எதிர் மின் சுமையுடையவை, பிரௌனியன் இயக்கத்தையும் மின்முனைக் கவர்ச்சியையும் (Electrophoresis) கொடுப்பவை பால்மத்திலுள்ள கரைசால்கள் செண்ட்டிமீட்டர் வோல்ட்டுக்கு 4×10^{-4} செ. மீ. விநாடி$^{-1}$ என்ற வேகத்தில் மற்ற கூழ்நிலைப் பொருள்களைப்போல் நகருகின்றன. இவைகளை மின்பகு பொருள்களின் உதவியால் தோயலாம் (Coagulate), இவைகளின் நிலைத்தன்மைக்கான முக்கிய காரணம் அவைகளின் பொதுமுகங்களிடையேயுள்ள மின்னியக்க அழுத்தமாகும் (Electrokinetic potential) இதன் மதிப்பு சுமார் 0.05 வோல்ட்டாகும்.

நிலையாக்கப்பட்ட பால்மங்களின் பண்புகள் கரைப்பானை விரும்பும் (lyophilic) கரைசால்களுக் கொப்பானவை. இவைகளை அதிக அடர்வுள்ளதாகத் தயாரிக்கலாம். பாகுநிலைக் குணகமும் அதிகம், மின்பகு பொருளால் சுலபமாக பாதிக்கப்படாதவை.

பால்மத்தின் பிரிகை (Demulsification)

அமிலத்தைச் சேர்த்தால் நிலையாக்கும் கரணியான சோப் அமிலமாக்கப்பட்டு அதன் நிலையாக்கும் தன்மை இழக்கப்படும். பால்மமும் பிரிகையுறும் சூடுபடுத்தல், உறையவைத்தல், மைய விலககுபபொறியால் சுழற்றுதல் முதலியவை பால்மத்தை பிரிப்பவை. காட்டாக பாலை நன்ருகக்கடைந்தால் பால்மம் பிரிகையுற்று கொழுப்பு பிரிகிறது.

பேரளவு மூலக்கூறுகள் (Macromolecules)

சில மூலக்கூறுகள் தனி மூலக்கூறுகளாக இருக்கும்பொழுதே கூழ்நிலைக்கரைசால் துகள்களுக்கு வேண்டிய பருமனைப் பெற்றிருக்-

கின்றன. இவைகளைப் பேரளவு மூலக்கூறுகளென அழைக்கிறோம். ஒவ்வொரு மூலக்கூறும் கரைசால் துகளாக நடந்து கொள்கிறது. காட்டு :—

(1) செயற்கை முறையால் தொகுக்கப்பட்டவை :—

இவை பலபடிகள் (Pclymers)—பாலிதீன் (Polythene) நைலான் (Nylon), ரயான் (Rayon) முதலியன.

(2) இயற்கைப் பேரளவு மூலக்கூறுகள் ;—

(a) புரதங்கள் — பட்டு, கெரடீன் (Keratin), ஹேமோகுளோபின் (Haemoglobin)

(b) நூக்லியிக் அமிலங்கள் (Nucleic acids)—ரிபோ நூக்லியிக் அமிலம், (RNA)டி ஆக்சிரிபோ நூக்லியிக் அமிலம் (DNA)

(c) பாலிசாகரைடுகள்—செல்லுலோஸ் (Cellulose)

குறிப்பு :—செயற்கை முறையில் தொகுக்கும்பொழுது பல வகைப் பருமனுள்ள மூலக்கூறுகள் கிடைக்கப்பெறுவது வழக்கம். இதைப் 'பல பிரிகை அமைப்பு (Poly-disperse system)' என்பர். இதிலிருந்து பிரித்தெடுத்து ஒரே தன்மையான பேரளவு மூலக்கூற்றைப் பெறலாம். இதை 'ஓர்பிரிகை அமைப்பு (mono-disperse system) என்பர். பல செயற்கைமுறை பலபடிகளுக்கு சராசரி மூலக்கூறெடை எண் தான் கண்டுபிடிக்க முடியும். இதைச் 'சராசரி எண்' (Number average-M_n) என்றழைப்பது வழக்கம்.

$$M_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \ldots\ldots}{n_1 + n_2 + \ldots\ldots} = \frac{\Sigma n_i m_i}{\Sigma n_i}$$

n_1 n_2—பல பிரிகை அமைப்பின் பல தரப்பட்ட மோல்களின் எண்ணிக்கை

M_1 M_2—பல படியின் பின்னங்களின் மூலக்கூறெடை எண்கள்

சவ்வூடு பரவலழுத்தளவு (Osmometry) :

மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கண்டுபிடிக்கச் சவ்வூடு பரவலழுத்தத்தையே பயன்படுத்துகின்றனர். மிக நுண்ணிய அழுத்தத்தையும் சரிவர அளக்க முடியுமாதலால் நீர்த்த கரைசலையே பயன்படுத்துகிறார்கள்.

	மூலக்கூறெடையெண்
பாலி எதிலீன்	5000-4 ,000
நைலான்	10,000-30 000
பாலி ஸ்டைரீன்	60,000-1,500,000

மீமைய விலகுபொறி (Ultra centrifuge) :

அதிவேகத்தில் மையவிலகுபொறியைப் பயன்படுத்தி மூலக்கூறுகள் படியவைக்கப் (Sedimentation)படுகின்றன. இப்பொறி பேரளவு மூலக்கூறுகளின் ஆய்வுக்குச் சிறப்பானது. இதில் இரு முறைகள் உள. ஒன்று படியும் வேகமுறை (Sedimentation-velocity method). மற்றொன்று படியும் சமநிலை முறை (Sedimentation equilibrium).

முதல் முறையில் $v = \frac{2}{9} gr^2 \frac{(d - dm)}{\eta}$

என்னுஞ் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி மூலக்கூற்றின் ஆரத்தைக் கண்டறியலாம்.

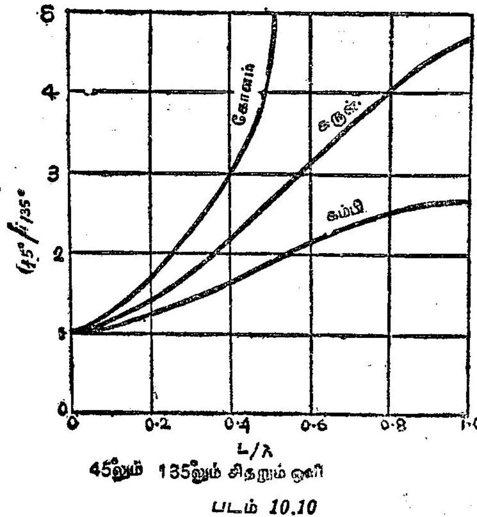
இரண்டாவது முறையில்

$$ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{M\omega^2 (d - dm)(x_2^2 - x_1^2)}{2 RTd}$$

என்னுஞ் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி M என்னும் மூலக்கூறெடை எண்ணைக் கணக்கிடலாம்.

பேரளவு மூலக்கூற்றின் உருவமைப்பு (Shape) :

பெரிய அளவு மூலக்கூறுகளின் உருவத்தை X-கதிர் விளிம்பு விளைவாலும் எலெக்ட்ரான் நுண்ணோக்கியாலும் அறியலாம். இம்



45லும் 135லும் சிதறும் ஒளி

படம் 10.10

முறையால் நூக்லியிக் அமிலத்தின் உருவமைப்பையும் கெரடீன் போன்ற புரதத்தின் உருவமைப்பையும் கண்டறிந்தார்கள்.

பேரளவு மூலக்கூறுகளின் உருவத்தையும் வடிவமைப்பையும் (geometry) ஒளிச்சிதறலின் வழியாகவும் அறியலாம்.

சிதறப்பட்ட ஒளிக்கற்றையின் ஆற்றல் படுகதிரின் 45° கோணத்திலும் 135° கோணத்திலும் அளக்கப்படுகிறது. இவ்விரண்டு மதிப்புக்களின் விகிதத்திலிருந்து மூலக்கூறுவின் வடிவமைப்பை ஓரளவு அறியலாம். படம் 10-10ஐப் பார்க்கவும்.

வினாக்கள்

1. கூழ்நிலைக் கரைசல்களை தயாரிக்கும் முறைகள் யாவை?

2. 'தோய்தலும் — கூழ்கரைசலாக்கலும்' என்பதைப்பற்றி விரிவாக எழுதுக.

3. கூழ்கரைசால்களின் பௌதிக இயல்புகள் யாவை?

4. குறிப்பு எழுதுக :— (a) அல்ட்ரா மைக்ராஸ்கோப் (b) படியும் சமநிலையும் மையவிலக்குப் பொறியும் (c) டானன் சவ்வுச் சமநிலை (d) பேரளவு மூலக்கூறுகள்.

11. வேதிவினை வேகஇயல்
(Chemical Kinetics)

வேதிவினையின் நடப்பும் அதன் வேகமும் இவ்வியலில் ஆராயப்படுகிறது. பல வினைகள் வினைபடு பொருள்களைச் சேர்த்த அதே கணமே நடப்பவை. காட்டாக நீர்த்த சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலையும் சோடியம் குளோரைடுக் கரைசலையும் சேர்த்தால் சில்வர் குளோரைடு (Ag Cl) வீழ்படிவு உடனே படிகிறது. இதற்கு மாறாகப் பொட்டாசியம் புரோமேடுக் ($KBrO_3$) கரைசலையும் பொட்டசியம் அயோடைடுக் கரைசலையும் சிறிது அமிலத்துடன் கலந்து ஸ்டார்ச்சுக் கரைசலையும் சேர்த்தால் கலவை நீலநிறமாக மெதுவாக மாறுகிறது. இவ்வேதிவினையின் சமன்பாடு:



$$KBrO_3 + 6\,HI \rightarrow KBr + 3\,H_2O + 3\,I_2$$

வினைபடு பொருளின் அடர்வைக் கூடுதற் படுத்தினாலும் வெப்பநிலையைக் கூடுதற் படுத்தினாலும் நிறமாற்றம் வேகமாக நடைபெறுகிறது. இது போன்ற வேதிவினையின் வேகத்தை அளக்கலாம். அவ்வாறு அளக்கக்கூடிய வேகத்தையுடைய வேதிவினைகளே இவ்வியலில் ஆராயப்படுகின்றன. பல வாயுவினைகளும் கரைசல் நிலையிலுள்ள அங்கக, அனங்ககச் சேர்மங்களின் வினைகளும் அளக்கக்கூடிய வேகத்தையுடையவைகளேயாகும். கடந்த 40 ஆண்டுகளிலே பல சிக்கலான வேதிவினைகளின் வேக இயல்புகள் ஆராயப்பட்டுள்ளன.

வினைவேகத்தை அளக்கும் முறைகள் : வேதிவினையின் நடப்பை (Course) மின்கடத்துத் திறனாலும் (Conductivity) ஒளி உட்கவர்தல் (absorption) திறனாலும் பொலாரிமீட்டர் (polarimeter) முறையாலும் (வாயுவாகவிருந்தால்) அதன் கன அளவு அல்லது அழுத்தத்தின் மாற்றத்தினாலும் ஆராயலாம். வேதிவினை நடக்கும்பொழுது குறிப்பிட்ட அளவிற் குறிப்பிட்ட கால அளவில் வினைபடு-வினைபொருள் கலவையை எடுத்துத் திடீரெனக் குளிரவைத்துப் பிறகு பகுப்பாய்வுக்கு உட்படுத்தப் படுகிறது. சோதனையின்பொழுது வினை நடக்காமலிருப்பதற்

காகக் குளிர்விக்கப்படுகிறது. இம்முறையால் வினைபடுபொருள் குறைவதையாவது விளைபொருள் கூடுவதையாவது அளந்து வினைவேகம் கணக்கிடப்படுகிறது. வினைவேகம் கணக்கிடும் பொழுதெல்லாம் வினையை வெப்பநிலை காப்பானில் (Thermostat) வைத்துக் குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் வினை நடைபெறச் செய்ய வேண்டும். காலம்-அடர்வு (Time concentration) விகிதத்தி லிருந்து வேதிவினையின் வேகமும் வினைவழி முறையும் (Reaction mechanism) கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. வினையை மாறுபட்ட வெப்பநிலைகளில் நடைபெறச்செய்து 10°C வெப்பநிலை மாற்றத் திற்கு வேதிவினையின் நியமவேகத்தின் மாற்றம் என்னவெனக் கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. இதற்கு வேதி வினையின் 'வெப்பநிலை குணகம் (Temperature coefficient)' என்று பெயர். இதிலிருந்து ஒவ்வொரு வினையின் ஆற்றல் மட்டமான கிளர்வுகொள் ஆற்ற லையும் (Activation energy) கணக்கிடலாம்.

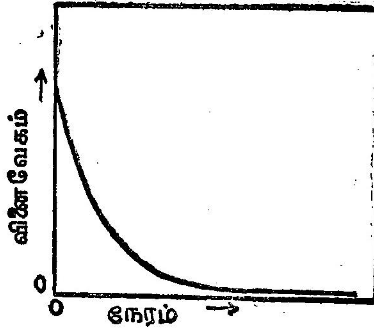
சமச்சீருள்ள (Homogeneous) வினைகளின் வேகத்தையும் சமச் சீரற்ற (Heterogeneous) வினைகளின் வேகத்தையும் அளக்கலாம். சமச்சீருள்ள வினைகளை நான்கு பிரிவுகளாகப்பிரிக்கலாம். அவை யாவன:

(அ) பிந்திய நிலைவிளைவுகள் (Secondary effect) அற்ற, வினை வேகமாற்றிகளற்ற (uncatalysed) வினைகள் (ஆ) வினைவேகமாற்றி யையுடைய (catalysed) வினைகள் (இ) சமகாலவினைகள் (Simultaneous reactions)—பக்கவினை (side reaction), எதிர்வினை (opposing reaction), சங்கிலித் தொடர்வினை (Chain reaction) (ஈ) ஒளிவேதியியல் (Photochemical) வினை என்பனவாம்.

தனிவேக சமன்பாடு:

வினைகளின் வகையும் (order of reactions) **வினைபடு பொருளின் மூலக்கூறு எண்ணும்** (Molecularity :—நிறைதாக்கு விதியின் (Law of mass action)படி ஒரு வேதிவினையின்வேகம் அதன் வினைபடு பொருள்களின் கிளர்வு நிறைகளின் (active mass) பெருக்குத் தொகைக்கு நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும். வினை நடக்கும்பொழுது வினைபடுபொருளானது விளைபொருளாக மாறிக்கொண்டிருக்கிறது. ஆகையால் வினைபடுபொருள்களின் அடர்வு குறைந்து கொண்டேயிருக்கும். இதனால் வினைவேகமும் குறைந்துகொண்டேயிருக்கும். முதலில் திடீரெனக் குறையும் (படம் 11.1); பிறகு மெதுவாகக் குறைந்து பூஜ்யத்திற்கு வந்து விடும். ஆகையால் ஒவ்வொரு வேதிவினைக்கும் தனிவேகம் என்பது கிடையாது. வினைகளை ஒப்பிடச் சிறப்பாக எடுத்துக் கொள்வது வினைகளின் வேக மாறிலி (Velocity constant) யாகும்.

இதை 'நியமவினைவேகம்' என அழைப்பது வழக்கம். இதைக் கீழ்வருமாறு கணக்கிடலாம்:



நேரத்துடன் வினைவேகம் மாறுதல்

படம் 11.1

வினை நடக்கும்பொழுது வினைபடுபொருளின் அடர்வுகுறைவதைக் கணித மூலமாக எழுதும் பொழுது

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

C—வினைபடு பொருளின் அடர்வு

x – வினைபொருளின் அடர்வு

t—நேரம்

(1) A→வினைபொருள்

A என்னும் வினைபடுபொருள் வினைபுரிகிறது.

நிறைதாக்கு விதியின்படி $\frac{dx}{dt} \propto [A]$ அல்லது $\frac{dx}{dt} = k[A]$

k—வினைவேக மாறிலி அல்லது நியம வினைவேகம் (Specific reaction rate) ஒருமூலக்கூறே வினையில் ஈடுபடுவதால் இது 'ஒரு மூலக்கூறுவினை' (Unimolecular reaction) எனப்படுகிறது.

(2) (அ) 2A → வினைபொருள்

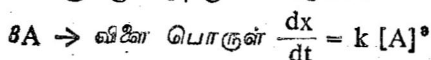
(ஆ) A+B → வினைபொருள்

இவ்விரண்டு வினைகளிலும் இருமூலக்கூறுகள் பங்கு கொள்வதால் இவை 'இருமூலக்கூறு வினைகளாகும்.' (Bimolecular reaction)

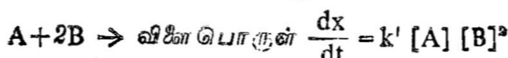
(அ) $\frac{dx}{dt} = k[A]^2$

(ஆ) $\frac{dx}{dt} = k'[A][B]$

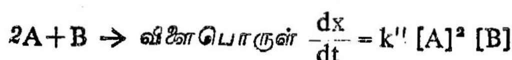
(3) 'மூன்று மூலக்கூறுகள் வினை'கள் (Trimolecular reactions) என்பவைகளுக்கு எடுத்துக்காட்டுக்கள் கீழேயுள:



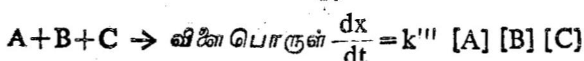
$$3A \rightarrow \text{வினை பொருள்} \quad \frac{dx}{dt} = k\,[A]^3$$



$$A+2B \rightarrow \text{வினைபொருள்} \quad \frac{dx}{dt} = k'\,[A]\,[B]^2$$

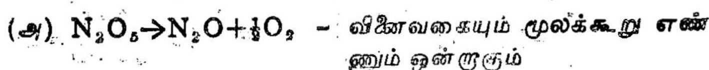


$$2A+B \rightarrow \text{வினைபொருள்} \quad \frac{dx}{dt} = k''\,[A]^2\,[B]$$

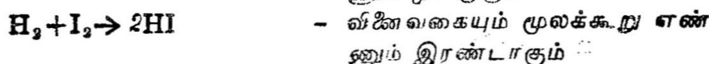


$$A+B+C \rightarrow \text{வினைபொருள்} \quad \frac{dx}{dt} = k'''\,[A]\,[B]\,[C]$$

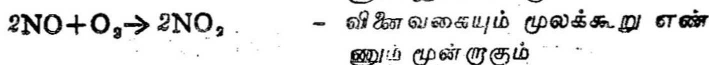
சமன்பாட்டில் எழுதப்பட்ட மூலக்கூறுகள் யாவும் வினையின் வேகத்தில் தொடர்புகொண்டிருக்கவேண்டும் என்னும் நியதி கிடையாது. வினையானது பலபடிகளைக் (Steps) கொண்டது. சிலபடிகளில் ஒருமூலக்கூறு கணப்பொழுதில் தனது வினையை முடித்துக்கொள்ளும். அப்பொழுது அதன் அடர்வுக்கும் வேகத்திற்கும் தொடர்பில்லை. சிலவேளைகளில் வினைபடுபொருள் ஒன்றின் மூலக்கூறு தன்னுடைய மற்றொரு மூலக்கூறுடன் வினைபுரிந்து வினைவேகத்தை மாற்றக் கூடியதாகவிருக்கும். ஆகையால் ஒருசமன்பாட்டில் வினைவேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைத் தெரிந்துகொள்வது கடினம். வினைவேகச் சோதனையாலேதான் இதை அறியமுடியும். வேகத்தைக் கட்டுப்படுத்தும் மூலக்கூறுகளின் எண்ணை 'வினைவகை' (order of the reaction) எனக் குறிப்பிடுவது வழக்கம். சில வினைகளில் சமன்பாட்டில் காட்டப்பட்ட வினைபடுபொருளின் 'மூலக்கூறு எண்'ணும் 'வினைவகை'யும் சமமாகவிருக்கும். சிலவினைகளில் இவ்விரண்டும் வேறுபடும். எடுத்துக்காட்டாக



(அ) $N_2O_5 \rightarrow N_2O + \frac{1}{2}O_2$ – வினைவகையும் மூலக்கூறு எண்ணும் ஒன்றாகும்



$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ – வினைவகையும் மூலக்கூறு எண்ணும் இரண்டாகும்



$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ – வினைவகையும் மூலக்கூறு எண்ணும் மூன்றாகும்

(ஆ) அமில ஊடகத்தில் $K_2S_2O_8 + 2HI \rightarrow K_2SO_4 + H_2SO_4 + I_2$ சமன்பாட்டின்படி வினைபடுபொருளின் மூலக்கூறு எண் மூன்று. ஆனால் இவ்வினையின் வினைவகை இரண்டுதான். ஏனெனில் இரண்டு $K_2S_2O_8$ மூலக்கூறுகள் ஒன்றோடொன்று வினைபுரிந்து ஆக்சிஜனை வெளிவிடுகின்றன. இவ்வினை வேகம் அளக்கக்கூடியது. வெளிப்பட்ட ஆக்சிஜன் அக்கணமே HIயுடன்

வினைபுரிந்து I_2 வை வெளிவிடுகிறது. இவ்வினை கணப்பொழுதிலேயே ஏற்படுவதால் வினைவேகத்திற்கும் HIயின் அடர்வுக்கும் தொடர்பில்லை. $K_2S_2O_8$ மூலக்கூறுகளின் வினைப்படி இரண்டாம் வகைவினை (Second order reaction)யைச் சேர்ந்தது.

முதல் வகை வினை (First order reaction):—முதல் வகை வினையில் வினைபடுபொருளின் அடர்வுதான் வினையின் வேகத்தைத் திட்டமாக அளக்கிறது.

$$\text{வினைவேகம்} = \frac{dx}{dt} = k\, c_A = k(a-x)$$

C_A—t வேளையில் வினைபடுபொருளின் அடர்வு

a—வினைபடு பொருளின் தொடக்க அடர்வு (initial concentration)

x—முன்னமே வினைபொருளாக மாற்றப்பட்ட வினைபடுபொருளின் அடர்வு

k—நியம வினைவேகம் (வெப்பநிலை மாறினால் தான் மாறும்)

$$\frac{dx}{(a-x)} = k\,dt$$

t = Oஆக இருக்கும் பொழுது x = O; t = t என்னும்பொழுது x = x; என்னும் வரம்புக்குட்பட்டு (within limits) தொகை கண்டால் (integrate)

$$\int_{x=O}^{x=x} \frac{dx}{(a-x)} = \int_{t=O}^{t=t} k\,dt$$

$$\Big[-ln\,(a-x) \Big]_{x=O}^{x=x} = \Big[\ kt\ \Big]_{t=O}^{t=t} = kt$$

$$ln\frac{a}{a-x} = kt$$

$$k = \frac{2{\cdot}303}{t}\log\frac{a}{a-x} \qquad 2{\cdot}303\ \log_{10} = ln$$

இதையே $(a-x) = ae^{-kt}$ என்றும் எழுதலாம். $\frac{a}{a-x}$ என்னும் பின்னத்தில் மேலும் கீழும் அடர்வு காணப்படுவதால் நியமவினை வேகம் அடர்வின் அலகைச் சார்ந்ததன்று.

முதல்வகை வினையின் மற்றொரு சிறப்பான இயல்பு என்னவென்றால் ஒரு வினையின் குறிப்பிட்ட பின்னப்பகுதியை முடிக்கும்

காலம் தொடக்க அடர்வைச் சார்ந்ததன்று. காட்டாக, ஒரு வினையின் காற்பங்கை முடிக்கும் காலம்

$$t_{0\cdot25} = \frac{2\cdot303}{k}\log\frac{1}{0\cdot25} = \frac{2\cdot303}{k}\log 4$$

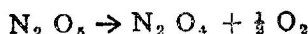
முதல்வகை வினைகளில் தொடக்க அடர்வு தெரியவேண்டியதில்லை. தொடக்க அடர்வு சரிவரத் தெரியாவிடில் இரண்டு கால அளவுகளில் எஞ்சியுள்ள வினைபடு பொருளின் அடர்வை அறிந்துகொண்டு 'k'யைக் கணக்கிடலாம்.

$$k = \frac{2\cdot303}{t_2 - t_1}\log\frac{a - x_1}{a - x_2}$$

$a - x_1$ என்பது t_1 வேளையில் வினைபடு பொருளின் அடர்வு
$a - x_2$ என்பது t_2 வேளையில் வினைபடு பொருளின் அடர்வு

சிறப்பான முதல்வகை வினைகளாவன :— நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடுச்சிதைவு (வாயுநிலைமையிலும் கரைசலிலும்) ஈதைல் புரோமைடு வாயுநிலைமையில் சிதைவு, சிலிகாமீது பாஸ்பைன் சிதைவு, பிளாட்டினம்மீது ஹைட்ரஜன் அயோடைடு சிதைவு, கதிரியக்கத்தினால் (Radio active) சிதைவு, போலி ஒருமூலக்கூறுவினை எனக்கூறப்படும் எஸ்டரை நீரால் பகுத்தல் ஆகியவைகளாம்.

நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடு (N_2O_5)ச் சிதைவு :



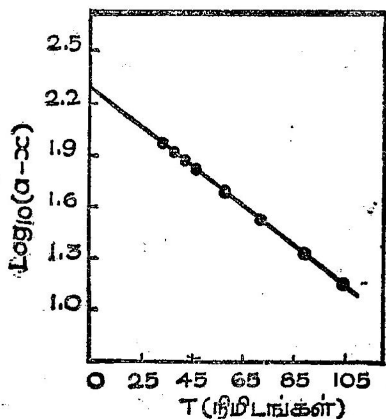
$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \tfrac{1}{2}O_2$$

45°C-டில் இவ்வினையில் வெளிவரும் ஆக்சிஜன் கன அளவிலிருந்து வினையின் வேகம் ஆராயப்படுகிறது. இவ்வினை வாயுநிலைமையிலும் கார்பன்டெட்ராகுளோரைடு கரைசலிலும் ஒன்று போலவே நடந்துகொள்கிறது. இவ்வினை முதல்வகையைச் சார்ந்தது.

45°C-ல் N_2O_5ன் வெப்பச் சிதைவு (Thermal decomposition)

நிமிடங்கள்	N_2O_5ன் அடர்வு ஆக்சிஜன் மி. மில் $(a - x)$	$\frac{2\cdot303}{t}\log\frac{a}{a-x}$ $k \times 10^4$ விநாடி$^{-1}$
0	340 இதுவே 'a' ஆகும்	
20	173·8	5·0
45	259	4·8
65	298·9	5·1
75	307·7	5·2
85	317·5	5·2

மேலேயுள்ள அடர்வு (a—x) விவரங்களையும் வேளையையும் வைத்துக்கொண்டு வரைபடம் (படம் 11-2) வரைந்தால் ஒரு நேர்



முதல் வகை வினை

படம் 11.2

கோடு கிடைக்கப் பெறுகிறது. இதிலிருந்து இவ்வினை ஒரு முதல் வகை வினை என உறுதியாகிறது.

சமச்சீரற்ற (Heterogeneous) முதல்வகை வினைகள் :

சிலிகாமீது பாஸ்பைன் சிதைவுறுவதும் பிளாட்டினம் மீது ஹைட்ரஜன் அயோடைடு வாயு சிதைவுறுவதும் இவ்வகையைச் சேர்ந்ததாகும். திடப் புறப்பரப்பு கவர்ச்சியால் (adsorption) இது நடைபெறுகிறது. சிலிகாவும் பிளாட்டினமும் வினைவேக மாற்றிகள் (catalysts). பாஸ்பைனும் ஹைட்ரஜன் அயோடைடும் மிகச் சிறிதளவே திடப்பரப்பால் கவரப்படுகின்றன. ஆகையால்

$$\text{வினைவேகம் } \frac{dx}{dt} = Kp$$ —இது ஒரு முதல்வகை வினைசார் சமன்பாடாகும்.

p-என்பது வாயு அழுத்தம்

கதிரியக்கத்தினாற் சிதைவு

கதிரியக்கச் சிதைவு விதி (Law of Decay)யின்படி

$$k = \lambda = \frac{2 \cdot 303}{t} \log \frac{No}{N}$$

λ (லாம்டா)—கதிரியக்கமாறிலி

No—தொடக்கத்தில் கதிரியக்க அணுக்கள்

N—'t' வேளையில் கதிரியக்க அணுக்கள்

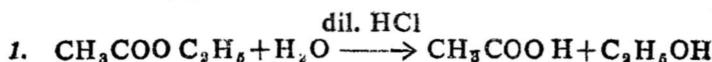
இச்சிதைவு ஓர் அணுவிலேயே ஏற்படுவதால் இது 'முதல்வகை வினை'யைச் சார்ந்தது. வெப்பமாற்றமோ அழுத்தமாற்றமோ இரசாயனச் சேர்க்கையோ இதை ஒன்றும் செய்வதில்லை. மொத்த அணுக்களில் பாதி அணுக்கள் சிதைவதற்கான காலத்தை 'அரை வாழ்வு காலம் (Half-life period), என்பர்.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2{\cdot}303}{k} \log 2 = \frac{0{\cdot}693}{k}$$

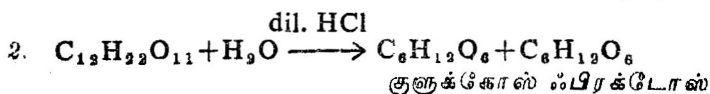
போலி ஒரு மூலக்கூறு வினை (Pseudo unimolecular reaction) :

கீழே குறிப்பிட்ட வினைகள் வெளித்தோற்றத்திற்கு (apparent) 'இரு மூலக்கூறு எண்' வினைகளாக விருப்பினும் நடைமுறையில் வினைவேகச் சோதனைமூலம் ஆராய்ந்ததில் முதல்வகை வினைகளென்றே புலனாயிற்று. இவைகளைப் 'போலி ஒரு மூலக்கூறு வினை' என்றழைப்பது வழக்கம். காட்டுக்கள் :—(1) கார்பாக்சிலிக் எஸ்டர் சிறிது கனிம அமிலம் சேர்ந்த நீரால் பகுக்கப்படுவது. (2) சர்க்கரை கனிம அமிலம் கலந்த நீரால் பகுக்கப்படுவது. இதைச் 'சர்க்கரை மாறும் வினை' (Inversion of cane sugar) என்றும் சொல்லுவது வழக்கம்.

இவ்விரண்டு வினைகளிலும் கனிம அமிலம் வினைவேகமாற்றியாகப் பயன்படுகிறது.



$$1.\quad CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{\text{dil. HCl}} CH_3COOH + C_2H_5OH$$



$$2.\quad C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{dil. HCl}} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

குளுக்கோஸ் ஃபிரக்டோஸ்

1. எஸ்டரை நீரால் பகுக்கும்பொழுது வினைவேகம் எஸ்டரின் அடர்வைமட்டிலும் சார்ந்ததாகும். நீர் மிகுந்த அளவில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுவதால் அதன் அடர்வு வினையால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. வினைவேகமாற்றியாக ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. அதன் அடர்வு 0.05 N ஆகும்.

வினைவேகத்தை அறிய வினைக்கலவை (reaction mixture) யானது குறிப்பிட்ட அளவில் குறிப்பிட்ட இடைநேரத்தில் (interval) எடுக்கப்பட்டு அளவறி பரைடா (standard baryta) கரைசலுடன் தரம்பார்க்கப்படுகிறது. (titrate) ஃபினைல்ப்தாலீன் நிறங்காட்டி (indicator)யாகப் பயன்படுகிறது. கனிம அமிலம் வினைவேகமாற்றியாகச் சேர்ந்திருப்பதால் அதற்கு வேண்டிய அளவறி பரைடாவின் அளவு, சோதனை முழுவதும் மாறாமலிருக்குமென்பதை மனத்திற்கொள்ளவேண்டும்.

வினை தொடங்கும்பொழுது தரம்பார்த்ததில் பரைடாவின் கனஅளவு V0

(இது கனிம அமிலத்திற்குச் சமானமாகும் (equivalent))

நீரால் பகுப்பு முழுவதுமாக முடிந்தபிறகு பரைடாவின் கனஅளவு $V\alpha$

∴எஸ்டரின் அடர்வு (பரைடாவின் அளவில்) = $V\alpha - V0$

't' என்னுங் காலஅளவில் தரப்பார்க்கும் பொழுது பரைடாவின் கனஅளவு = V_t

$$k = \frac{2 \cdot 303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2 \cdot 303}{t} \log \frac{V\alpha - V0}{V\alpha - V_t}$$

2. சர்க்கரை மாறும் வினையில் $\frac{N}{2}$ HCl வினைவேகமாற்றியாகப் பயன்படுகிறது. இவ் வினையிலும் வினைவேகம் சர்க்கரையின் அடர்வையே சார்ந்ததாகும். அமிலம் கலந்த நீரின் அடர்வு வினையின் பொழுது மாற்றமடைவது புறக்கணிக்கக்கூடியது. சர்க்கரையானது முனைவுகொண்ட ஒளியின் தளத்தை (plane of polarised light) வலப்பக்கம் சுழற்றுகிறது. நீர்ப்பகுப்பால் விளைந்த குளுகோஸ் ஃபிரக்டோஸ் கலவை முனைவுகொண்ட ஒளியின் தளத்தை இடப்பக்கம் சுழற்றுகிறது. ஆகையால் இவ்வினையின் நடப்பு பொலாரி மீட்டரைப் (Polarimeter) பயன்படுத்திக் கலவையின் ஒளிசுழற்றும் தன்மையிலிருந்து (Optical activity) அறியப்படுகிறது. r_0, $r\alpha$, r_t என்பவை முறையே தொடக்கத்திலும் இறுதியிலும் t என்னும் குறித்த வேளையிலும் பொலாரி மீட்டரால் அளக்கப்பட்ட கலவையின் சுழற்சிக்கோணங்கள் (angle of rotation) என்று எடுத்துக்கொண்டால்

$$k = \frac{2 \cdot 303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2 \cdot 303}{t} \log \frac{r_0 - r\alpha}{r_t - r\alpha}$$

கணக்கு: குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஈதைல் அசெட்டேட்டை நீரால் பகுத்தல் சோதனையில் 80 நிமிடக்கால அளவிற் குறிப்பிட்ட அளவு வினைக்கலவையைப் பரைடாவுடன் தரம் பார்த்ததில் பரைடாவின் கன அளவு 30.61 க.செ.மீ. ஆகும். அதே கன அளவுக் கலவைக்கு $V_0 = 25.7$ க.செ.மீ. $V\alpha = 48.5$ க.செ.மீ. என்றால் வினையின் நியமவினைவேகம் யாது?

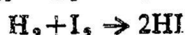
$$k = \frac{2 \cdot 303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2 \cdot 303}{t} \log \frac{V\alpha - V_0}{V\alpha - V_t}$$

$$= \frac{2 \cdot 303}{80 \times 60} \log \frac{48 \cdot 5 - 25 \cdot 7}{48 \cdot 5 - 30 \cdot 61}$$

$$= 5 \cdot 1 \times 10^{-5} / \text{விநாடி}$$

இரண்டாம் வகைவினைகள் (Second order reactions):- வேதி வினையில் பெரும்பாலானவை இவ்வகையே யாகும். ஏனெனில் இரு மூலக்கூறுகளின் மோதல் மற்றவைகளைவிடக் கூடிய அளவில் நேரக்கூடியதாகும். ஹைட்ரஜன் அயோடைடின் வெப்பச் சிதைவு ஹைட்ரஜனும் அயோடினும் சேர்ந்து HIயைத் தோற்றுவிப்பது. எதிலீன் ஹைட்ரஜன் சேர்க்கை, ஈதைல் அசெடேட்டு போன்ற எஸ்டரைக் காரக்கரைசலாற் (alkali solution) பகுத்தல் முதலியவை இவ் வகையைச் சேர்ந்தவை.

1. **ஹைட்ரஜன் அயோடின் சேர்க்கை** :—



$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

வினைவேகம் $= \frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\,(b-x)$

a – ஹைட்ரஜனின் தொடக்க அடர்வு
b – அயோடினின் தொடக்க அடர்வு
x – 't' வேளையில் வினைபொருளாக
மாறிய ஒவ்வொன்றின் அடர்வு

$$kdt = \frac{dx}{(a-x)\,(b-x)}$$

$t=0$ என்னும் பொழுது $x=0$, $t=t$ என்னும் பொழுது $x=x$ என்னும் வரம்புக்குள் (limits) தொகை கண்டால்

$$\int_{x=0}^{x=x} \frac{dx}{(a-x)\,(b-x)} = \int_{t=0}^{t=t} k\,dt = kt$$

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log_{10} \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}$$

'a' யும் 'b' யும் ஒரே அளவாகவிருந்தால்

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^2$$

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = kdt$$

வரம்புக்குள் தொகை கண்டால் (integrate)

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{x}{a\,(a-x)} = \frac{1}{t\,(a-x)} - \frac{1}{ta}$$

$\frac{1}{a}$ ஒரு மாறிலியாதலால் $\frac{1}{a-x}$ ஐயும் $\frac{1}{t}$ யையும் வைத்து

வரைபடம் வரைந்தால் ஒரு நேர்கோடு கிடைக்கும். இவ்வகை வினையில் அரை வாழ்வு வேளை

$$t = \frac{1}{k} \frac{x}{a(a-x)}$$

$$x = a - x$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ka}$$

k யின் மதிப்பு அடர்வு உணர்த்தப்படும் அலகைச் சார்ந்ததாகும். kக்கு வழக்கமாகப் பயன்படும் அலகு மோல் / லிட்டர் / வினாடி என்பதாகும்.

எஸ்டரைக் காரக்கரைசலால் பகுத்தல்:— ஈதைல் அசெடேட்டு எஸ்டரைக் காரககரைசலால் பகுத்தால் அசெடேட் அயனியும் ஆல்ககாலும் கிடைக்கப்



$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

பெறுகிறது. எஸ்டரையும் காரக்கரைசலையும் தனித்தனிச் சீசாக்களில் வெப்பநிலைக் காப்பானில் காப்பானின் வெப்பநிலையை அடையும் வரையில் வைக்க வேண்டும். பிறகு இரண்டையும் சேர்க்க வேண்டும். பாதி சேர்க்கும் பொழுது கடிகாரத்தை ஓடச்செய்ய வேண்டும். கலவையை அதே வெப்பநிலைக் காப்பானில் மாறாத வெப்பநிலையில் வைக்க வேண்டும். பிறகு குறிப்பிட்ட கால அளவில் குறிப்பிட்ட அளவு கலவையைக் குறிப்பிட்ட அளவு அளவறி அமிலத்துடன் (standard acid) சேர்த்துக் குளிர வைத்து எஞ்சிய அமிலத்தை அளவறி காரக்கரைசலுடன் தரம் பார்க்க வேண்டும். இதிலிருந்து குறிப்பிட்ட அளவு கலவையுடன் வினைபுரிந்த அமிலம் கணக்கிடப்படுகிறது.

வினை தொடங்கியபோது குறிப்பிட்ட அளவு கலவையை நடுநிலையாக்க வேண்டிய அமிலத்தின் கன அளவு V_0

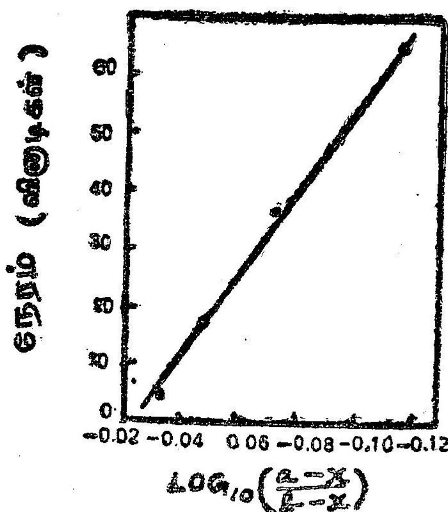
'**t**' கால அளவிற் குறிப்பிட்ட அளவு கலவையை நடுநிலையாக்க வேண்டிய அமிலத்தின் கன அளவு V_t

வினை முழுவதும் முடிந்த பிறகு அதே கன அளவு கலவையை நடுநிலையாக்க வேண்டிய அமிலத்தின் கன அளவு V_α

$$k = \frac{2.303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$$= \frac{2.303}{tV_\alpha} = \log \frac{(V_0 - V_\alpha)V_t}{V_0(V_t - V_\alpha)}$$

't' யையும் $\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ யையும் வைத்துக்கொண்டு வரைபடம் வரைந்தால் நேர்கோடு கிடைக்கிறது.



படம் 11.8

30°C-ல் ஈதைல் அசெடேட்டு காரக்கரைசலால் பகுப்பு

விநாடிகள்	(a − x) மோல்/லிட்டர்	(b − x) மோல்/லிட்டர்	$k = \frac{2 \cdot 303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ லிட்டர் மோல்$^{-1}$ விநாடி$^{-1}$
0	0.0100	0.0050	—
275	0 0087	0.00374	0.111
500	0.0080	0.00301	0.114
750	0.0073	0.00242	0.116
1700	0.0064	0.00150	0.116

பூஜ்யவகை வினைகள் (Zero order reactions) :—வினைபடு பொருளின் அடர்வுக்குத் தகுந்தவாறு வினைவேகம் மாறுவிடில் அவ்வினையைப் 'பூஜ்ய வகை' என அழைப்பது வழக்கம். இவ் வினைகளில் வினைவேகமானது ஒரு மாறிலியாகவிருக்கும்.

$$\frac{dx}{dt} = k \text{ அல்லது } dx = kdt$$

$$\therefore x = kt$$

இதன் பொருள் வினை நடக்கும்பொழுது அதே கால அளவில் (interval) எப்பொழுதும் அதே அளவு வினைபடுபொருள்தான் மாற்றமடையும் என்பதாகும்.

எடுத்துக்காட்டாக N_2O_5 வாயுவை திட N_2O_5 யுடன் சேர்த்து ஒரு மூடப்பட்ட குடுவையில் மாறாதவெப்பநிலையில் வைக்கப்பட்டதாகக் கொள்வோம். வாயு நிலையிலுள்ள N_2O_5 சிதையும். திட N_2O_5 சிதையாது. வாயு N_2O_5 சிதையச்சிதைய அதன் இடத்தை திட N_2O_5 வாயுவாகமாறி நிரப்புகிறது. இதனால் வாயுநிலையிலுள்ள N_2O_5 ன் அடர்வு மாறாமலிருக்கிறது. வினைவேகமும் மாறாமலிருக்கிறது. N_2O_5ன் சிதைவு முதல்வகை வினையாகவிருப்பினும் செயற்கை முறையால் இச்சோதனையில் "பூஜ்யவகை" வினையாக மாற்றப்பட்டிருக்கிறது.

அமோனியா வாயுவானது டங்ஸ்டன் (Tungsten) உலோகத்தின் புறப்பரப்பின் மேலேபட்டுச் சிதைகிறது. இதில் டங்ஸ்டன் வேகமாற்றியாகவுளது. அமோனியா வாயு டங்ஸ்டனின் முழுப் புறப்பரப்பாலும் நன்றாகக் கவர்ந்து இழுகைப்படுகிறது. **லாங்முர் பரப்புக் கவர்ச்சிக் கொள்கையின்படி** (Langmuir's Adsorption Isotherm)

$$\frac{dx}{dt} = k\,\theta$$

θ என்பது அமோனியா படிந்த அலகுப் பரப்பின் பின்னம். இவ்வினையில் வாயு நன்றாகக் கவர்ந்து இழுக்கப்படுவதால் $\theta = 1$ ஆகும்.

$$\text{ஆகையால் } \frac{dx}{dt} = k$$

இவ்வினை பூஜ்ய வகையைச் சேர்ந்ததாகும். இதைப் போலவே வேகமாற்றியான தங்கத்தின் புறப்பரப்பின்மேல் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு சிதைவதும் பூஜ்யவகையைச் சேர்ந்ததேயாகும்.

பின்னவகை (Fractional order) **வினைகள்** :—இண்டியம் ஆக்சைடு வினைவேகமாற்றியால் நைட்ரஸ் ஆக்சைடு (N_2O) சிதைகிறது அப்பொழுது நைட்ரஸ் ஆக்சைடு இண்டியம் ஆக்சைடு புறப்பரப்பில் முழுவதுமாகப் படியாமல் அரைகுறையாகப்படிகிறது. **லாங்முர் பரப்புக்கவர்ச்சி கொள்கையின் படி**

$$\frac{dx}{dt} = k\theta = kp^n$$

$n = 0.6$ 'n' என்பது வினைவகையாகும்.
θ = N_2O படிந்த பின்னப்பரப்பு
p = N_2O வின் அழுத்தம்

வினையின் வகையை நிர்ணயிக்கும் முறைகள் (Methods of determining the order of a reaction) :—

(1) **நேர்வாய்வு முறை** (Trial method) :—பல இடைவேளைகளில் வினையின் போக்குக் குறித்துக் கொள்ளப்படுகிறது; கிடைக்கப்பெற்ற புள்ளிவிவரங்களை ஒவ்வொரு வினைவகைச் சமன்பாட்டிலும் ஈடுசெய்து 'k'யின் மதிப்புக் கணக்கிடப்படுகிறது. எந்தச் சமன்பாடு 'k'யின் மதிப்பைப் பல இடைவேளைகளில் ஒன்றுபோலத் தருகிறதோ அந்தச் சமன்பாட்டைச் சேர்ந்த வகையாகும் எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட வினை. எல்லாச் சமன்பாடுகளும் 'k'யின் மதிப்பை மாறிலியாகக் காட்டாவிடிற் கொடுக்கப்பட்ட வினை எவ்வகையையும் சேர்ந்ததன்று; சிக்கலானது.

(2) **வரைபடம் முறை** (Graphical method) :-முன் முறையைப் போன்றதே இது. வினைபடுபொருளின் அடர்வு மாற்றத்தையும் வேளையையும் வைத்து வரைபடம் வரையும்பொழுது நேர்கோடு கிடைத்தால் அவ்வினை பூஜ்யவினையாகும்.

log (a—x) யையும் வேளையையும் வைத்து வரையும்போது நேர்கோடு கிடைத்தால் அவ்வினை முதல்வகை வினையாகும்.

ஒரே அடர்வு கொண்ட இரண்டு வினைபடுபொருள்கள் வினைபுரியும் பொழுது $\frac{1}{(a-x)}$ ஐயும் வேளையையும் வைத்து வரையும் வரைகோடு நேர்கோடாகவிருந்தால் அவ்வினை இரண்டாம் வகை வினையாகும்.

(3) **குறிப்பிட்ட பின்ன அளவு வினை முடிவுறுவதற்கு வேண்டிய வேளை முறை** (Time for definite fraction method) :—முதல்வகை வினையை எடுத்துக்கொண்டால் குறிப்பிட்ட பின்ன அளவு வினை முடிவுறுவதற்கு வேண்டிய காலம் அடர்வைப் பொறுத்தன்று. இரண்டாம்வகை, மூன்றாம்வகை வினைகளில் வினைபடுபொருள்கள் யாவும் ஒரே தொடக்க அடர்வைக் கொண்டதாகவிருப்பின்

$$t_x \propto \frac{1}{a^{n-1}}$$

t_x—குறிப்பிட்ட பின்ன அளவு முடிவு பெறுவதற்கு வேண்டிய வேளை

n—வினையின் வகை
a—தொடக்க அடர்வு

அடர்வை வெவ்வேறாக எடுத்துக்கொண்ட ஒரு வினையின் இரண்டு சோதனைகளில் ஒரே பின்ன அளவு வினை முடிவுற வேளை t_1, t_2 என்று கொண்டால்

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{a_2^{\,n-1}}{a_1^{\,n-1}}$$

$$\log\frac{t_1}{t_2} = (n-1)\log\frac{a_2}{a_1}$$

$$n = \frac{\log\frac{t_1}{t_2}}{\log\frac{a_2}{a_1}} + 1$$

(4) வகைக்கெழு முறை (Differential method):- இம்முறையை முதலில் வாண்ட்ஹாஃப் (Vant Hoff) என்பவர் 1884ஆம் ஆண்டில் கண்டுபிடித்தார். இம்முறையில் வினைபடுபொருள்களின் அடர்வு வெவ்வேறாகவிருக்கலாம். A, B, C என்பவை மூன்று வினைபடு பொருள்கள். m, n, q என்பவை அவைகளின் முறையான வகையெனக் கொள்வோம். ஒவ்வொரு வினைபடுபொருளின் வகையையும் அறிய அப்பொருளின் அடர்வை இருமடங்காக்கி வெவ்வேறு சோதனை புரியப்படுகிறது.

முதல் சோதனை $\frac{dx_1}{dt_1} = k\,[A]^m\,[B]^n\,[C]^q$ — (1)

'B'யின் வகையை அறிய இரண்டாம் சோதனை $\frac{dx_2}{dt_2} = k[A]^m\,[2B]^n\,[C]^q$ — (2)

$$\frac{(2)}{(1)} = \frac{\frac{dx_2}{dt_2}}{\frac{dx_1}{dt_1}} = \frac{[2B]^n}{[B]^n} = 2^n$$

n = வினைவகை $$n = \frac{\log\frac{dx_2}{dt_2} - \log\frac{dx_1}{dt_1}}{\log 2}$$

$$\frac{dx_2}{dt_2},\ \frac{dx_1}{dt_1}$$

என்பவைகளை வரைபடம் வரைந்து அதிலிருந்து அறியவேண்டும்.

வினையின் மொத்த வகை = m + n + q

(5) விலக்கப்படும் முறை (Isolation method):— இம்முறை ஆஸ்ட்வால்டால் (Ostwald) கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. வினைபடு பொருள்கள் பலவாயின் ஒன்றை விலக்கிவிட்டு மற்றவைகளின் அடர்வைப் பெருமளவில் எடுத்துக் கொண்டு வினைபுரியவேண்டும். பெருமளவிலிருக்கும் அடர்வின் மாற்றத்தைப் புறக்கணிக்கலாம். சோதனையில் கிடைக்கப்பெறும் 'வினைவகை' விலக்கப்பட்ட வினைபடுபொருளுக்குரியதாகும். இதுபோலவே ஒவ்வொரு

வினைபடு பொருளையும் விலக்கிவிட்டு மற்றவைகளை அதிக அடர்வு கொண்டதாகச் செய்து வினை புரியவேண்டும். ஒவ்வொரு சோதனையிலும் விலக்கப்பட்ட (சாதாரண அடர்வுள்ள) வினைபடுபொருளின் வினைவகை கிடைக்கப்பெறும். இவை யாவற்றையும் கூட்டினால் மொத்த வினைவகை கிடைக்கும். இம்முறை சிறந்ததன்று.

வினைவேகக் கொள்கை (Theory of Reaction Rates) :—பல சமச்சீருள்ள வினைகள் வெப்பநிலையில் 10°C உயர்ந்தால் அதன் நியமவேக (k)த்தை இருமடங்கு அல்லது மும்மடங்காக்கிக் கொள்கின்றன. 10°C வெப்பநிலை உயர்வுக்குக் கிடைக்கப்பெறும் நியமவேகவிகிதம் $\frac{kt + 10}{kt}$ என்பது 'வெப்பநிலை குணகம்' என்று கூறப்படுகிறது. இக் குணகம் வினைக்கு வினைவேறுபடுகிறது. உயர் வெப்பநிலையில் குணகத்தின் மதிப்பச் குறைகிறது. வாயுநிலையிலுள்ள அசெடால்டிஹைடு (CH_3 CHO)வின் வெப்பச் சிதைவில் வெப்பநிலையை 160°C உயர்வித்தால் நியமவினைவேகம் 400 மடங்காகக் கூடுகிறது. அசெடோன்-டை-கார்பாக்சிலிக் அமிலம் சிதையும்பொழுது 60°C வெப்பநிலை கூடுவதற்கு நியம வேகம் 2000 மடங்கு கூடுகிறது.

1889 ஆம் ஆண்டில் ஆர்ரீனியஸ் (Arrhenius) என்னும் விஞ்ஞானி நியமவேகம் வெப்பநிலையால் பாதிக்கப்படுவதை ஒரு சமன்பாட்டால் உணர்த்தினர். இது வாண்ட் ஹாஃபின் ஐசோகோரைப் போன்றது.

$$\frac{d\, ln\, k}{dT} = \frac{A}{RT^2}$$

k – நியம வினைவேகம்
T – தனி வெப்பநிலை (absolute temperature)
R – வாயு மாறலி
A – கிளர்வு கொள் ஆற்றல் (கலோரியில்)

தொகை காணலால் (Integration)

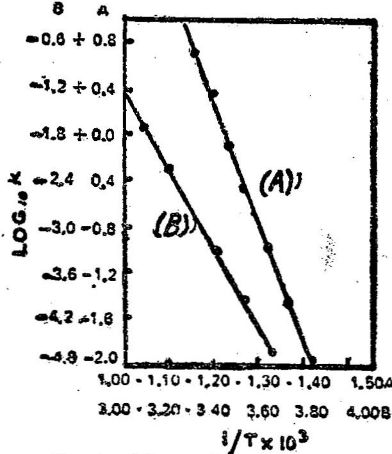
$$\log_{10} k = \frac{-A}{2.303RT} + \text{மாறிலி}\, C$$

T_1, T_2 என்னும் இரு வெப்பநிலைக்கு இடையில் தொகை கண்டால்

$$\int_{k_2}^{k_1} d \log k = \int_{T_2}^{T_1} \frac{A}{RT^2} dT$$

$$\log_{10} \frac{k_1}{k_2} = \frac{A}{2{\cdot}303R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1\, T_2}\right)$$

நியமவேகத்தின் மடக்கையையும் (log k) தனிவெப்பநிலையின் தலைகீழ் விகிதத்தையும் கொண்டு வரைகோடு வரைந்தால் அது நேர்கோடாகவிருக்கிறது. இதிலிருந்து சரியெனத்தெரிகிறது.



—வெப்பநிலையுடன் வினைவேகம்

A—அசெடால் டிஹைடின் வாயுநிலைமையில் சிதைவு

B—அசெடோன் டை கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் நீரிய கரைசலில் சிதைவு

படம் 11.4

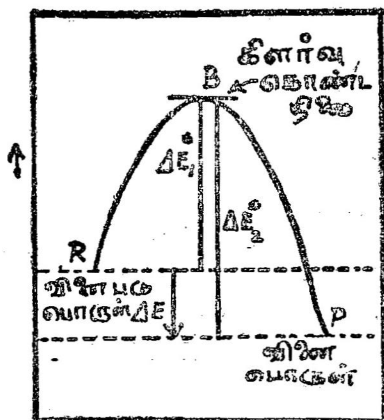
கோட்டின் சாய்வு (Slope) $= -\frac{A}{4.58}$

$A = -$சாய்வு $\times 4.58$

அசெடால் டி ஹைடின் வெப்பச் சிதைவில் 800°K ல் A யின் மதிப்பு 46,000 கலோரி என்று இம்முறையால் கணக்கிடப் பட்டது.

கிளர்வுதோன் ஆற்றலும் மோதல் கொள்கையும் (Activation energy and collision theory) :—மூலக்கூறுகளின் மோதலால் வேதிவினை ஏற்படுகிறது. ஆகையால் வேதிவினையின் வேகம் குறிப்பிட்ட கால அளவில் மோதலின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்திருக்கவேண்டும். வெப்பநிலையைக் கூட்டினால் மோதலின் எண்ணிக்கை சிறிது கூடுகிறது. அப்பொழுது வேதிவினையின் வேகம் பலமடங்கு கூடுகிறது. ஆகையால் மோதலுக்கும் வேதிவினைக்குமுள்ள சார்பு சற்றுச் சிக்கலானது.

மூலக்கூறுகளில் சில மிக்க ஆற்றலுடையதாகவும் சில குறைந்த ஆற்றலுடையதாகவுமிருக்கின்றன. ஒரு குறிப்பிட்ட ஆற்றல் மட்டத்திற்குமேல் ஆற்றலையுடைய மூலக்கூறுகள் மோதும்பொழுது வேதிவினை நடைபெறுகிறது. மற்ற மூலக்கூறுகள் மோதும்பொழுது வேதிவினை நடைபெறவில்லை. இந்த ஆற்றல் மட்டத்திற்குக் 'கிளர்வுகொள் ஆற்றல்' (activation energy) எனப் பெயர். கிளர்வு கொள் ஆற்றலைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளைக் 'கிளர்வு கொண்ட மூலக்கூறுகள்' (activated molecules) என்பர். படத்தில் (படம் 11-5) காட்டியுள்ளபடி 'R' என்னும் வினைபடுபொருள் வினைபுரிந்து 'P' என்னும் வினைபொருளைத் தருகிறது. வினையின் வழி RBP ஆகும். 'P'யானது 'R' ஐ விடத் தாழ்ந்த விடத்திலிருந்தும் நேராகச் செல்ல முடியவில்லை. 'B' என்னுந் தடுப்புக்கு மேற் சென்றுதான் வரவேண்டியிருக்கிறது. ΔE என்பது கனஅளவு மாறுநிலையில் வினையின் வெப்பஆற்றல் (Heat of reaction). 'B' என்னும் இடத்தையடைய 'R' ஆனது கிளர்வுகொள் ஆற்றலை எடுத்துக்கொள்கிறது. வினை 'P' க்குச் செல்லும்பொழுது அதை விட்டுவிட்டுக் கீழ்நோக்கி 'C' யை அடைகிறது.



கிளர்வு கொள் ஆற்றல்

படம் 11.5

கிளர்வுகொள் ஆற்றலை எப்படி வரைகோட்டி (படம் 11-4) லிருந்து அடையலாமென்பது முன்பே கூறப்பட்டது. கிளர்வு கொள் ஆற்றலை எச். ஐரிங், எம். பொலானி (H. Eyring and M. Polanyi) என்னும் விஞ்ஞானிகள் 1931ஆம் ஆண்டில் நிலை ஆற்றல் வரைகோடுகளிலிருந்து (Potential energy curves) கான்டூர் (cantour) படமொன்றை வரைந்து அதிலிருந்து கணக்கிட்டனர்.

இரண்டாம் வகைவினையும் மோதல் கொள்கையும்:— இரண்டாம் வகைவினையின் நியம வேகத்தை மாக்ஸ்வெல் (Maxwell) லின் திசைவேகங்கள் பங்கீட்டு விதி (Maxwell's law of distribution of velocities)யின் அடிப்படையிற் கணக்கிடலாம்.

$$k = Ze^{-A/RT}$$

k – வினாடிக்கு 1 க.செ.மீ. இல் வினை புரியும் மூலக்கூறுகள்

$k \times \frac{1000}{N}$ – வினாடிக்கு 1 லீட்டரில் வினைபுரியும் மோல்கள்

Z – ஒருமோல் ஒரு லீட்டரிலுள்ள பொழுது வினாடிக்கு 1 க.செ. மீ இல் உண்டாக்கும் மோதல் களின் எண்ணிக்கை.

N – அவோகேட்ரோ எண் ($6{\cdot}0 \times 10^{23}$)

T – தனிவெப்பநிலை

இம்முறையால் கணக்கிடப்படும் 'k' க்கும் சோதனை மூலம் கிடைக்கப் பெற்ற 'k'க்கும் வேறுபாடு இருப்பதால் கீழேயுள்ள திருத்தியமைக்கப்பட்ட சமன்பாடு புகுத்தப்பட்டது.

$$k = PZe^{-A/RT}$$

P – தகவு (Probability) அல்லது கொள்ளிட (steric)க் குணகம் (factor) 'P' வினைக்கு வினை மாறும் இயல்புடையது.

கணக்கு $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ என்னும் வினைக்கு 556°k ல் நியம வினைவேகத்தைக் கண்டுபிடி. அதன் கிளர்வு கொள் ஆற்றல் A = 44,000 கலோரி. சோதனைவாயிலாகக் கிடைத்த $k = 3{\cdot}5 \times 10^7$ மோல்/லீட்டர்/வினாடி. தகவு குணகம் (Probability factor) யாது? ($Z = 6 \times 10^{31}$)

$$k = Ze^{-A/RT} \times \frac{1000}{N} = 6{\cdot}0 \times 10^{31}\ e^{\frac{-44000}{2 \times 556}} \times \frac{1000}{6 \times 10^{23}}$$

$= 5{\cdot}2 \times 10^7$ மோல்/லீட்டர்/வினாடி

சோதனை வாயிலாக $k' = 3{\cdot}5 \times 10^7$ மோல்/லீட்டர்/வினாடி

$$P = \frac{k'}{k} = \frac{3{\cdot}5 \times 10^7}{5{\cdot}2 \times 10^7} = 0{\cdot}67$$

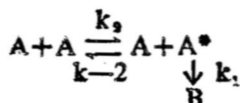
முதல்வகை வினையும் மோதல் கொள்கையும்:— வாயு நிலைமையிற் பல முதல்வகை வினைகளில் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள முற்றுருச் சமன்பாடு (empirical equation) சரியான விடையளிக்கிறது :

$$K = 10^{13}\ e^{-A/RT}$$

10^{13} என்பது அதிர்வு குணகம் (frequency factor)

'ஒரு மூலக்கூறு வினை' களில் கிளர்வுகொள் ஆற்றல் 15,000 லிருந்து 60,000 கலோரிக்குள் இருக்கிறது. A கூடுமானல் வினை மெதுவாக நடைபெறும். A குறையக் குறைய வினைவேகம் கூடுகிறது. 10,000 கலோரிக்கும் குறைந்த கிளர்வுகொள் ஆற்றலைக்கொண்ட வினைகளின் வேகம் மிகக்கூடியதாகும். அதை அளக்க முடியாது.

லிண்டமன் கற்பிதக் கொள்கை (Lindemann hypothesis) **யும் 'ஒருமூலக்கூறுவினை'யும்** (unimolecular reaction) :— இரு மூலக்கூறுகள் மோதினால் மட்டுந்தான் 'ஒரு மூலக்கூறுவினை'யும் உண்டாகும். கிளர்வு கொள்ளுதலு (activation)க்கும் வினை புரிவதற்குமிடையே காலதாமதமிருக்கிறது. இக்காலதாமதத்தால் கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகளில் சில கிளர்வு ஆற்றலைச் சாதாரண மோதலால் இழக்கின்றன. கிளர்வுற்ற மூலக்கூறுகளுக்கும் சாதாரண மூலக்கூறுகளுக்குமிடையே ஒரு சமநிலை (equilibrium) ஏற்படுகிறது. 'இரு மூலக்கூறுவினை'யில் ஈடுபடும் வினைபடு பொருள்கள் சாதாரணமானவை. அவைகளின் மூலக்கூறுகள் சில அணுக்களையேயுடையவை. 'ஒருமூலக்கூறுவினை'யில் ஈடுபடும் மூலக்கூறுகள் பல அணுக்களைப் பெற்று அணைவு அமைப்பை (Complex structure) யுடையவை. கிளர்வு கொள்ளுதல் என்பது மோதலால் ஏற்பட்ட நேர்ப் பெயர்ச்சி ஆற்றலை (Translational energy) வினைக்கு வேண்டிய வேதிப்பிணைப்பின் அதிர்வு ஆற்றலாக (Vibration energy) மாற்றப்படுவதாகும். 'ஒரு மூலக்கூறுவினை'யில் இம்மாற்றம் சுழற்சி ஆற்றலி (Rotational energy) லிருந்தும் நேர்ப்பெயர்ச்சி ஆற்றலிலிருந்தும் மிக்க அளவில் ஏற்படுகிறதென்று கொள்ளப்படுகிறது. மேலே கூறப்பட்ட காலதாமதத்தின் பொழுது வினைக்கு வேண்டிய வேதிப்பிணைப்புக்கு கிளர்வு ஆற்றல் கொண்டு போகப்படுகிறது.



k_1—சிறப்பு வினையின் நியமவேகம்

k_2—கிளர்வு கொள்தலின் நியமவேகம்

k-2—கிளர்வு ஆற்றலிழப்பின் நியமவேகம்

இவ்வினையைக் கணிதமுறையிற் சுருக்கமாக எழுதினால்

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k-2[A] + k_1}$$

கிளர்வுகொண்ட A* மிகுந்த அளவில் கிளர்வு ஆற்றலை இழக்காமல் 'B' யைக் கொடுக்குமேயானால் $k_1 > k-2\,[A]$ என்றாகும். ஆகையால் சமன்பாடு

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A^*] = k_2 [A]^2$$

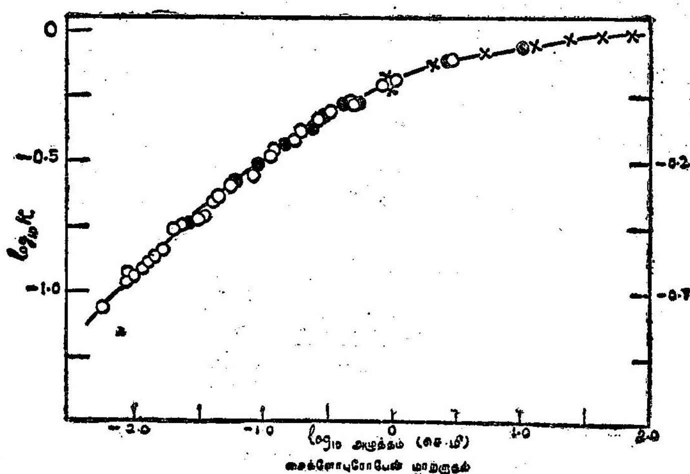
'இரண்டாம் வகை' வினையாகமாறுகிறது. இவ் வழிமுறை (mechanism) மிகக் குறைந்த அழுத்தத்தில் ஏற்படுகிறது. ஆய்

பொழுது மோதல் குறைவு. ஆகையால் கிளர்வு ஆற்றல் இழப்பும் குறைவு.

மிகுந்த அழுத்தத்தில் மோதலின் கூடுதலால் கிளர்வுகொண்ட மூலக்கூறு A^* கிளர்வு ஆற்றலை இழக்க மிகுந்தவாய்ப்புளது. அப்பொழுது $k_{-2} [A] \gg k_1$. ஆகையால் சமன்பாடு

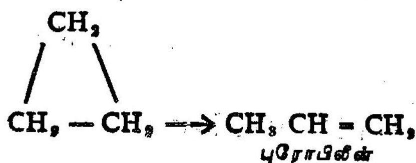
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A^*] = k_1 [A]$$

'முதல்வகை' வினையைச் சேர்ந்ததாகி விடுகிறது. இதைப் படம் *11-6* இல் சைக்ளோ புரோபேன்—புரோப்லீனாக மாறும் பொழுது ஏற்படும் நியமவேகமாற்றம் நன்கு புலப்படுத்துகிறது.



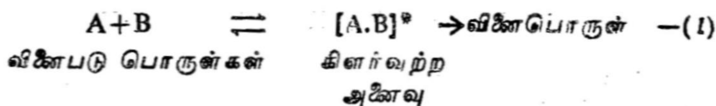
படம் *11·6*

மிகுந்த அழுத்தத்தில் நியமவேகம் 'ஒருவகைவினை' யதாகும். அழுத்தம் குறையக் குறைய நியமவேகம் குறைந்து கடைசியில் இருவகைவினை நியமவேக மதிப்பையடைகிறது.



இவ்வினை ஒரு வெப்பமாற்றியம் (Thermal isomerisation) வினையாகும்.

தனி வினை வேகமும் (Absolute reaction rate) கிளர்வுற்ற அணைவும் (activated complex) :— மூலக்கூறுகள் வினைபுரிவதற்கு முன் கிளர்வுற்ற அணைவாக மாறவேண்டுமென்பது இக் கொள்கையின் அடிப்படையாகும். இவ்வணைவு சாதாரண மூலக்கூற்றின் இயல்புகளிற் சிலவற்றைக் கொண்டது. சிறிது கால நிலைத் தன்மையைப் (stability) பெற்றது. இவ்வணைவுக்கும் சாதாரண வினைபடு பொருளின் மூலக்கூறுகளுக்குமிடையே சமநிலையுள்ளது. வினையின் வேகம் கிளர்வுற்ற அணைவின் அடர்வுக்குத் தகுந்தாற் போல் மாறுகிறது.



$$A+B \rightleftharpoons [A.B]^{*} \rightarrow \text{வினைபொருள்} \quad —(1)$$

வினைபடு பொருள்கள் — கிளர்வுற்ற அணைவு

எச். ஐரிங் (H. Eyring) என்னும் விஞ்ஞானியின் கொள்கைப்படி எவ்வகை வினையாக விருப்பினும் நியம வேகத்தைக் கீழ்க் கண்ட சமன்பாட்டால் உணர்த்தலாம் என்பதாகும்.

$$k=\frac{RT}{Nh}\, e^{-\Delta F/RT} \quad —(2)$$

h – பிளாங்க் மாறிலி $6{\cdot}62\times10^{-27}$ எர்க் விநாடி

குறிப்பு :—

ΔF என்பது கிளர்வுற்ற அணைவின் கட்டில்லா ஆற்றலுக்கும் வினைபடு பொருளின் கட்டில்லா ஆற்றலுக்குமிடையேயுள்ள வேறுபாடாகும்.

வெப்ப இயக்க இயலின்படி :—

$$\Delta F=\Delta H-T\Delta S$$
$$=A-T\Delta S \quad —(3)$$

R – வாயு மாறிலி
N – அவோகேட்ரோ எண்
T – தனிவெப்பநிலை
ΔF – கிளர்வு கொள் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம்
ΔS – கிளர்வு கொள் என்ட்ரோப்பி மாற்றம்
A – கிளர்வு கொள் ஆற்றல்
ΔH – என்தால்பி மாற்றம்

(3) யை (2) ல் பதிலீடு செய்தால்

$$k=\frac{RT}{Nh}\, e^{-A/RT}\, e^{T\Delta S/RT}$$

முன்பு வருவித்தபடி

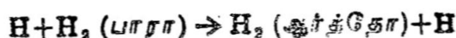
$$k=PZ\,e^{-A/RT}$$

$$\therefore\ PZ=\frac{RT}{Nh}\, e^{\Delta S/R}$$

$e^{\Delta S/R}$ என்பதைக் கிளர்வுகொள் என்ட்ரோபி குணகம் என்பர்.

$\frac{RT}{Nh}$ என்பது அதிர்வு குணகமா (frequency factor) கும்.

ஆர்த்தோ-பாராஹைட்ரஜன் :— 1936 ஆம் ஆண்டில் எச். ஐரிங் என்பவர் ஆர்த்தோ-பாரா ஹைட்ரஜன் வினையின் கிளர்வு கொள் ஆற்றலைக் காண்ட்டூர் (cantour) படமுறையைப் பயன் படுத்திக் கணக்கிட்டார். ஆர்த்தோ ஹைட்ரஜன் மூலக்கூற்றில் இரண்டு உட்கருக்களும் இணைந்து (parallel) சுழலுகின்றன. பாரா-ஹைட்ரஜனில் எதிர்த்திக்கில் சுழலுகின்றன.



$$H+H_2\ (\text{பாரா}) \rightarrow H_2\ (\text{ஆர்த்தோ})+H$$

இச்சமன்பாட்டிற்கு அறை வெப்பநிலையில் சோதனை மூலம் கிடைத்த கிளர்வுகொள் ஆற்றல் 7000 கலோரியாகும். எச். ஐரிங் கொடுத்த மதிப்பு 7600 கலோரியாகும். இதிலிருந்து நியமவினை வேகம் 'k' யைக் கணக்கிடலாம்.

ஹைட்ரஜன் அயோடைடு :— ஹைட்ரஜனும் அயோடினும் சேர்ந்து வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜன் அயோடைடு தோன்றுகிறது. தோன்றும்பொழுது இடையே ஒரு கிளர்வுற்ற அணுவும் தோன்று வதாகக் கொள்ளப்படுகிறது.



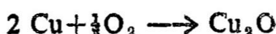
$$H_2+I_2 \rightleftharpoons [H_2 \cdot I_2]^* \rightleftharpoons 2\,HI$$

வினை வேகமாற்றிகள் (Catalysts)

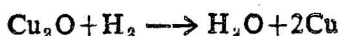
வேதிவினையின் வேகத்தை எப்பொருளாவது முடுக்கிவிட்டு தானே அவ்வினையில் வேதி மாற்றமடையாமலிருப்பின் அப் பொருள் வினைவேக மாற்றியெனப்படுகிறது. வேதிவினையின் வேகத்தை எப்பொருளாவது தடுத்து மெதுவாக்கினால் அப் பொருள் எதிர்மறை வினைவேகமாற்றி (negative catalyst) யெனப்படுகிறது.

பொட்டாசியம் குளோரேட்டு சிதைந்து ஆக்சிஜனை கொடுக் கும்போது மாங்கனீசுடைஆக்சைடு ஒருவினைவேகமாற்றியாக பணிபுரிகிறது. மாங்கனீசுடை ஆக்சைடுவை பெரிய படிகங் களாக சேர்த்தால் இறுதியில் நுண்ணிய தூளாகி அதே அளவில் திருப்பிக்கிடைக்கிறது. பொட்டாசியம் குளோரேட்டு மாத்திரமே சிதைகிறது. இதிலிருந்து வினைவேக மாற்றி வேதிமாற்றமடைய வில்லையானாலும் பௌதிகமாற்றமடைகிறதென்பது வெளிப்படை சிறிதளவு வினைவேகமாற்றி அதிகளவு வினைபடுபொருள்களை வினைபுரியச்செய்யும். வினைவேகமாற்றியானது மீள்வினையின் சம நிலையை பாதிப்பதில்லை. ஆகையால் நேர்வினையை (Forward

reaction) பாதிக்கும் வினைவேக மாற்றி, எதிர்வினையையும் சமநிலை மாறாத அளவுக்கு பாதிக்கிறது. காட்டாக ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம், எஸ்ட்டராக்குவதற்கும், எஸ்ட்டரை நீராற் பகுப்பதற்கும், வினை வேக மாற்றியாகப் பயன்படுகிறது. வினை வேகமாற்றி இயங்கும் வினையின் வேகத்தை முடுக்குமேயல்லாது வினையை துவக்காது. ஆகையால் வினை வேகமாற்றி அதே வினையை குறைந்த கிளர்வுகொள் ஆற்றலைக் கொண்ட படிகளின் வழியாக செலுத்துகிறதென்று கொள்ள வேண்டும். இப்படிகளை தோற்று விக்க இடைச்சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. ஹைட்ரஜனும், ஆக்சிஜனும் காப்பர் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் வினை புரிகின்றன. இதில் இடைச்சேர்மம் கூப்ரஸ் ஆக்சைடுவாகும்.



$$2\,Cu + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow Cu_2O$$



$$Cu_2O + H_2 \longrightarrow H_2O + 2Cu$$

சமச்சீரற்ற (heterogeneous) வினைவேக மாற்றிகளில் மேற் பரப்பில் கவரப்பட்ட வினைபடு மூலக்கூறுகள் இடைநிலையில் இருப்பதாகக் கருதப்படுகிறது.

வினைவேகமாற்றி வினைபடுபொருளின் நிலைமையின் ஒரு பகுதியாக விருப்பின் சமச்சீருள்ள வினைவேகமாற்றியாகும் (homogeneous catalyst).

வினை வேக மாற்றி வினைபடுபொருளுக்கு வேற்று நிலைமை யிலிருப்பின் அது சமச்சீரற்ற வினைவேக மாற்றியாகும் (heterogeneous catalyst).

சமச்சீருள்ள வினைவேகமாற்றிகள்

சமச்சீருள்ள வினைவேகமாற்றிகள் வாயுவினைகளில் சொறபமே சல்ஃபர் டை ஆக்சைடும், ஆக்சிஜனும், 'லெட் அறை' முறையில் சேரும்போது நைட்ரிக் ஆக்சைடு வினைவேக மாற்றியாக பயன்படுவது இதற்கு ஒரு எடுத்துக்காட்டு.



$$NO_2 + SO_2 \longrightarrow NO + SO_3$$



$$NO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_2$$

ஈதர்களும் ஆல்டிஹைடுகளும் அயோடின் வாயுவின் முன்னிலையில் வெப்பச் சிதைவுறுவது மற்றொரு எடுத்துக்காட்டு.

கரைசலில் அநேக சமச்சீருள்ள வினைவேக மாற்றி வினைகளுண்டு இதில் அமில-கார வினைவேகமாற்றி முக்கிய

மானது. எஸ்ட்டரின் நீரால் பகுப்பையும் கரும்புச்சர்க்கரையின் நீரால் பகுப்பையும் ஹைட்ரஜன் அயனி முடுக்குகிறது. அசெட்டோன் சேர்மம் டை அசெட்டோன் ஆல்கஹாலாக மாறுவதையும், குளுக்கோசின் மியூட்டா ரொட்டேஷனையும் (mutarotaion) ஹைட்ராக்சில் அயனி முடுக்குகிறது. ஹைட்ரஜன் அயனியைக் கொடுத்து வினைவேகத்தை மாற்றும் பொருளுக்கு **பொது அமில வினைவேக மாற்றி** யெனவும், ஹைட்ரஜன் அயனியை ஈர்த்து வினைவேக மாற்றியாக விளங்கும் பொருளுக்கு **பொதுகார வினைவேக மாற்றி** யெனவும் பெயரிடப்பட்டிருக்கிறது. மியூட்டா ரொட்டேஷனுக்கும், எளிய எஸ்ட்டர் நீராற் பகுப்பிற்கும், அசெட்டோன் ஈனுலாவதற்கும், அமிலமும் காரமும் வினைவேக மாற்றிகளாக பணிபுரிந்தாலும் காரமே, சிறந்த வினைவேக மாற்றியாகும். கொடுக்கப்பட்ட வினையில் அமில அல்லது காரவினைவேக மாற்றியின் திறன் அதனுடைய அயனியாதல் மாறிலியை பொருத்ததாகுமென்பதை பல சோதனைகள் வாயிலாக தெரியவந்திருக்கிறது.

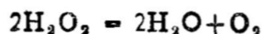
K = Ko + ΣK அமிலம் C அமிலம் + Σ K காரம் C காரம்

K — அளக்கப்பட்ட நியம வினைவேக மாறிலி

Ko — வினைவேக மாற்றி இல்லாதபோது வினையின் வேக மாறிலி.

C — அடர்வு

K அமிலம், K காரம் முறையே அமில கார வினைவேகமாற்ற மாறிலிகள் (Catalytic constants) ஹைட்ரஜன்பர் ஆக்சைடு ஹாலஜன் அல்லது ஹாலைடு அயனிகளின் உதவியால் பிரிகையுறுவதும ஒரு வினைவேக மாற்ற வினையேயாகும்.



$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

எதிர்மறை வினைவேக மாற்றிகளும் (negative catalysts) தடுப்பிகளும் (Inhibitors)

வினையின் வேகத்தை குறைக்கும் பொருளை எதிர் மறைவினைவேகமாற்றி அல்லது தடுப்பி என்று கூறுகிறோம். முக்கிய உதாரணமாக இன்ஜினில் இடிக்கும் (Knocking) வினையைத் தடுக்கும் லெட்டெட்ரா எத்தில் ஒரு தடுப்பியாகும். இதில் நுண்ணிய லெட்டை - ஆக்சைடு தூளே சங்கிலித்தொடரைத் தடுக்கிறது. பென்சால்டிஹைடு போன்ற ஆல்டிஹைடுகளின் ஆக்சிஜனேற்றத்தைத் தடுப்பது, ஆந்த்ரசீனும் டைஃபினைல் அமீனுமாகும். சிறிய அளவில் ஆல்கஹால் அல்லது அனிலின்

அல்லது பென்சால்டிஹைடு சோடியம் சல்ஃபைட்டு கரைசலை ஆக்சிஜன் வாயுவால் ஆக்சிஜனேற்றமடையாமல் தடுக்கிறது.

சமச்சீரற்ற வினைவேக மாற்றிகள்

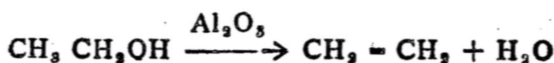
திண்ம வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் வாயுக்களிடையே நடைபெறும் வினை இதில் முக்கியமானது. காட்டாக நைட்ரஜனும் ஹைட்ரஜனும் சேர்ந்து அமோனியாவை விளைவிப்பதும், அமோனியாவை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து நைட்ரிக் ஆக்சைடாக மாற்றுவதும், கார்பன்மானாக்சைடை ஒடுக்கி மெத்தில் ஆல்கஹாலாக மாற்றுவதும், எத்திலீனும் புரோமினும் சேர்ந்து எத்திலீன் புரோமைடுவைக் கொடுப்பதும் (இவ் வினையில் கண்ணாடி அல்லது ஸ்டியரிக் அமிலம் வினைவேக மாற்றியாகும்.) சமச்சீரற்ற வினை வேக மாற்றிகளினுதவியால் நடைபெறும் வினைகளாகும்.

இவ் வினைகளில் ஈடுபடும் வாயுக்களின் மூலக்கூறுகள் திண்ம வினைவேக மாற்றியின் புறப்பரப்பில் அடுத்தடுத்து கவரப் படுகின்றன. கவரப்பட்ட மூலக்கூறுகள் போதிய ஆற்றலுடைய வைகளாயின் கிளர்வுற்ற அணைவு (activated complex) தோன்றி வினைபுரிந்து திண்மப் பரப்பைவிட்டு அகலுகின்றன. கவரப்பட்ட வாயுக்கள் திண்மப்புறப்பரப்பால் மிகையாகவோ, குறை வாகவோ, ஈர்க்கப்பட்டிருந்தால் வினை நடைபெறாது. மிகையாகவு மில்லாது, குறைவாகவுமில்லாது, நடுநிலையாக ஈர்க்கப்பட்டிருந் தால்தான் வினை நடைபெற ஏதுவாகும். புறப்பரப்பு அதிகமாக இருந்தால் வினைவேகமதிகமாகும். தங்கப்புறப்பரப்பில் பிரிகை யுறும் ஹைட்ரஜன் அயோடைடு போன்று ஒரு வாயு மாத்திரமே வினையில் ஈடுபடும்போது அவ் வாயு மிகையாக ஈர்க்கப்படுவதே நல்லது. புறப்பரப்பின் கவர்ச்சி 'வாண்டர்வால் கவர்ச்சி'யைவிட வலுவானது மாத்திரமல்ல, வினைக்கு வேண்டியளவு ஈர்க்கப்பட்ட மூலக்கூறுவிலுள்ள பிணைப்புகளை பலவீனப்படுததுகிறதென்ப தையும் கவனிக்கவேண்டும். எல்லாவினைகளுக்குமேற்ற திண்ம வினைவேக மாற்றியை காண்பதரிது. சில வினைவேக மாற்றிகள் சில வினைகளையே ஊக்குவிக்கின்றன. ஆனால், காப்பரும் நிக்கலும் ஹைட்ரஜனுக்காக தனி நாட்டம் கொண்டவை. மூலக்கூறுவில் ஹைட்ரஜனைச் சேர்ப்பதற்கும் நீக்குவதற்கும் இவ்விரு உலோகங் களும் சிறந்த வினைவேக மாற்றிகளாகத் திகழுகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, எத்தனால் வாயுவை காப்பர் அல்லது நிக்கல் வினைவேக மாற்றியின்மீது 300°C-லிருந்து 400°C வரை செலுத்தினால் அசெட்டால்டிஹைடு விளைகிறது.

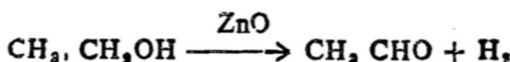


$$CH_3\,CH_2OH = CH_3\,CHO + H_2$$

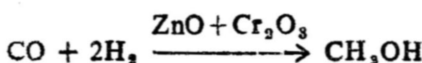
அலுமினியம் ஆக்சைடு நீரை நீக்குவதிலும் சின்க் ஆக்சைடு ஹைட்ரஜனை நீக்குவதிலும் சிறந்த வினைவேக மாற்றிகளாக விளங்குகின்றன.



$$CH_3\,CH_2OH \xrightarrow{Al_2O_3} CH_2 = CH_2 + H_2O$$



$$CH_3.\,CH_2OH \xrightarrow{ZnO} CH_3\,CHO + H_2$$



$$CO + 2H_2 \xrightarrow{ZnO + Cr_2O_3} CH_3OH$$

வீரிய மையங்கள் (Active centres)

இதுவரை திண்ம வினைவேகமாற்றியின் வேதிப்பண்பின் முக்கியத்தைக் கவனித்தோம். திண்மப்புறப்பரப்பின் நிலையை நோக்குமிடத்து அப் புறப்பரப்பு முழுவதும் வீரியமுற்றதாக விருக்கவில்லை. ஒருசில இடங்களிலேயே வினை அதிகமாக நடைபெறுகிறது. இவ்விடங்கள் வினைக்குத் தகுந்தவாறு மாறுகின்றன. இக் குறிப்பிட்ட வீரிய மையங்களின் பரப்பு மொத்தப்பரப்பின் மிகச் சிறு பின்னமேயாகும். எடுத்துக்காட்டாக, மெர்க்குரியானது மிக நுண்ணிய அளவில் காப்பர் புறப்பரப்பின் மீது கவரப்படும் எத்திலீனை 80 சதவிகிதத்திற்கும், ஹைட்ரஜனை 5 சதவிகிதத்திற்கும் குறைக்கிறது. படிகத்தளங்களை ஆராய்ந்ததில் ஹைட்ரஜனுக்கும் ஆக்சிஜனுக்கும் இடையிலான வினை காப்பர் படிகத்தின் 111 தளத்தால் 100 தளத்தைவிட மும்மடங்கு முடுககப்படுகிறது. இதுபோலவே கார்பன்மானாக்சைடு நிக்கல் படிகத்தின் மீது சிதையும்போது அதன் 111 தளம் குறிப்பாக கார்பனைத் தன்னிடம் ஈர்ப்பது கவனிக்கப்பட்டது. ஆகையால், திண்ம வினைவேக மாற்றியைத் தயாரிக்கும்போது எந்தெந்த தளங்கள் மேற்பரப்பிலிருக்கிறதோ அதற்குத் தக்கவாது வினை வேகமாக நடைபெறும்.

புரோமோட்டர்கள் (Promoters)

நைட்ரஜனும், ஹைட்ரஜனும் சேர்ந்து அமோனியாவை விளைவிக்கும் வினையில் இரும்பு வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுகிறது. அத்துடன் சிறிதளவு பொட்டாசியம் ஆக்சைடுவையும், அலுமினியம் ஆக்சைடுவையும் சேர்த்தால் வினை மேலும் முடுக்கப்

படுவதைக் காணலாம். பொட்டாசியம் அலுமினியம் ஆக்சைடுகள் இவ்வினையின் புரோமோட்டார்களென அழைக்கப்படுகின்றன. வீரிய மையங்களின் திறனும், எண்ணிக்கையும், இடமும் புரோமோட்டர்களால் அதிகரிக்கப்படுகின்றன என்று தெரிகிறது. கலவை வினைவேக மாற்றிகளும் (mixed catalysts) இவ்வகையைச் சேர்ந்தவைகளே.

நஞ்சுகள் (Poisons)

திண்ம வினைவேகமாற்றிகளில் வினைபடும் வாயுக்களுள் ஏதாவதொன்று மிகையாக ஈர்க்கப்பட்டு புறப்பரப்பில் படிந்தால் வினை தடைபடுகிறதென்று முன்பே கூறப்பட்டது. சில சமயங்களில் மிக நுண்ணிய வெளிப்பொருள்கள் இவ் வினை வேகமாற்றிகளின் மீது வலுவாக ஈர்க்கப்பட்டுப் படிவதால் வினை தடைபடுகிறது. இவ் வெளிப்பொருள்கள் வினைவேக மாற்றிகளின் நச்சுகளென்று அழைக்கப்படுகின்றன. இம்மாதிரி நச்சுகள் என்சைம் வினைகளிலும் (Enzyme reaction) உண்டு. என்சைம் வினைகளில் என்சைம் என்ற புரதப்பொருள் வினைவேக மாற்றியாகப் பயன்படுகிறது. காப்பர் புறப்பரப்பில் நடைபெறும் எத்திலீன்—ஹைட்ரஜன் வினையில் சிறிதளவு மெர்க்குரி நச்சாகவும், பிளாட்டினம் புறப்பரப்பில் நடைபெறும் சல்ஃபர் டை ஆக்சைடு—ஆக்சிஜன் சேர்க்கையில் சிறிதளவு ஆர்சனிக் நச்சாகவும் வினைபுரிகின்றன. சல்ஃபர் டை ஆக்சைடு, ஆக்சிஜன் சேர்க்கையில் தற்பொழுது பயன்படும் வினைவேக மாற்றியான வனடியம் பெண்ட்டாக்சைடு நச்சுப்பொருளால் பெரிதும் பாதிக்கப்படுவதில்லை.

என்சைம் வினை



$$E + R \rightleftharpoons ER \longrightarrow E + P$$

E — என்சைம்

R — வினைபடுபொருள்

P — வினைபொருள்

வினைபடுபொருள் குறைவாகவிருக்கும்போது வினைவேகம் அதன் அடர்வைப் பொருத்ததாகும். வினைபடுபொருளின் அடர்வு, அதிகமாகவிருக்கும்போது என்சைமின் புறப்பரப்பு முழுவதும் வினைபடு பொருளால் மூடப்படுவதால் வினை, பூஜ்ய வகையைச் சேர்ந்ததாகி வினைவேகம் அடர்வைச் சார்ந்ததாகவிருக்காது.

வினாக்கள்

1. 'வினைவகை'க்கும் வினையின் 'மூலக்கூறு எண்'ணுக்குமுள்ள வேறுபாடு யாது?

2. முதல்வகை வினையின் நியம வேகச் சமன்பாட்டைக் கணிதமுறையில் வருவிக்க. அதைச் சர்க்கரை மாற்றத்திற்கு எப்படி போலரி மீட்டரின் உதவியாற் பயன்படுத்தலாம்?

3. குறிப்பு எழுதுக:— (அ) பூஜ்யவகை வினை (ஆ) பின்னவகை வினை (இ) கிளர்வு கொள் ஆற்றல் (ஈ) அதிர்வு குணகம் (frequency factor).

4. வினைவகையை நிர்ணயிக்கும் முறைகளில் ஏதாவது இரண்டினை விவரிக்க.

5. லிண்டமன் கற்பிதக் கொள்கை எப்படி ஒருமூலக்கூறுவினை இருமூலக்கூறுவினையாக மாறுவதை விளக்குகிறது? எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்குக.

6. 'தனிவினைவேகமும் கிளர்வுற்ற அணைவும்' என்பதைப்பற்றி உனக்குத் தெரிந்தவரையில் எழுதுக.

12. மின் வேதியியல்

(Electrochemistry)

வேதிவினைகளுக்கும் மின்னோட்டத்திற்குமுள்ள தொடர்பினை விளக்குவது இப் பகுதியாகும். வேதிவினைகளில் பெரும் பாலானவைகளை மின் வேதியியல் அடிப்படையில் விளக்கலாம்.

மின் அலகுகள் (Units of electricity) : *1827*ஆம் ஆண்டில் **ஓம்** (Ohm) என்பவர் மின் ஓட்டத்திற்கும் (current)மின் தடைக்கும் (resistance) மின் இயக்கவிசைக்குமுள்ள (electromotive force) சார்பினைக் கண்டறிந்தார்.

$E = RI$

I — மின் திறன்—அலகு ஆம்பியர் (Amphere)

E — மின் இயக்கவிசை — மின் அழுத்த வேறுபாடு — அலகு வோல்ட் (Volt)

R — மின்தடை — அலகு ஓம் (Ohm)

கூலம் (coulomb) என்பது மின்னோட்ட அளவைக் (quantity) காட்டுகிறது. ஒரு விநாடியில் ஓர் ஆம்பியர் ஓர் இடத்தின் வழியாக ஓடுவதைக் குறிக்கிறது.

$Q = IT$

Q — மின் ஓட்ட அளவு(கூலம்)
T — நேரம்—விநாடி

சர்வதேச ஓம் என்பது 0°C வெப்பநிலையில் 14.4521 கிராம் தூய பாதரசம் ஒரே சீரான குறுக்களவில் 106·300 செ.மீ. நீளத்திலிருக்கும்பொழுது கொடுக்கும் மின் தடையாகும்.

சர்வதேச ஆம்பியர் என்பது சில்வர் நைட்ரேட்டு கரைசலிலிருந்து ஒரு விநாடியில் 0.00118 கிராம் வெள்ளியைப் படியச் செய்யத் தேவையான மின்திறனாகும்.

ஜூல் (Joule) மின் ஆற்றல் = மின் இயக்கவிசை (வோல்ட்) × மின்னோட்ட அளவு (கூலம்)

ஒரு ஜோல் = 0.2390 கலோரி = 10^7 எர்க்

ஒரு ஜோல்/விநாடி = வாட் (Watt)

கிலோவாட் = 1000 வாட்

மின்கடத்தல் (Conductance of electricity): நியம மின் தடை (Specific resistance) குறைவாகவுள்ள பொருள்கள் நல்ல மின் கடத்துப் பொருள்களாகும். [உலோகங்களில் மின் ஓட்டத்தின் போது எலெக்ட்ரான்கள் எதிர்மின் அழுத்தமுனையிலிருந்து (negative potential) நேர்மின் அழுத்த முனைக்கு நகருகின்றன. இதற்கு 'எலெக்ட்ரான் கடத்தல்'] (electronic conductance) எனப் பெயர் இக் கடத்தலில் அணுக்களும் அயனிகளும் இடப் பெயர்ச்சியுறுவதில்லை; சிறு அதிர்வுதான் (vibration) கொள்ளுகின்றன.

கரைசலில் மின்கடத்தும்பொழுது அயனிகள் மின் சுமையை எடுத்துச்செல்லுகின்றன. இதற்கு 'மின்பகு பொருள் கடத்தல்' (electrolytic conductance) எனப்பெயர். கரைசலின் பாகுநிலையும் கரைசலின் இயல்பும் இதைப் பாதிக்கின்றன. அயனிகள் ஓர் இடத்திலிருந்து மற்றோர் இடத்திற்கு நகருவதால் கரைசலின் அடர்வில் மாற்றமேற்படுகிறது. மேலும், மின்முனைகளில் வேதி வினை ஏற்படுகிறது.

ஃபாரடேயின் மின்பகுப்பு விதிகள் (Faraday's laws of electrolysis): மின்பகுப்பாய்வு நடத்திய விஞ்ஞானிகளுள் முதன்மையானவர் ஃபாரடேயாவர். அவருடைய இருவிதிகளும் சாலச் சிறந்தவை. கணித முறையிற் சரியானவை. நீரிய (aqueous) கரைசல்களுக்கும் மற்றக் கரைசல்களுக்கும் பொருந்தக் கூடியவை.

(1) கரைசலிலுள்ள மின்முனைகளில் மின்னோட்டத்தினால் படியும் அல்லது கரையும் பொருளின் நிறை மின்னோட்ட அளவுக்கு (மின் திறன் × நேரம்) நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும்.

(2) ஒரே மின்னோட்ட அளவை வெவ்வேறு மின்பகு பொருளின் வழியாகச் செலுத்தும்போது படியும் அல்லது கரையும் பொருள்களின் நிறை அவையவைகளின் சமான எடை எண்ணுக்கு (equivalent weight) நேர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும்.

ஃபாரடே அலகு (F): ஒரு கூலம் 0.00118 கிராம் சில்வரைப் படியச்செய்கிறது ஒரு கிராம்—சமான எடையெண்ணைப் படியச் செய்ய $\frac{107 \cdot 88}{0 \cdot 001118}$ = 96,494 கூலம்கள் வேண்டியிருக்கும்.

96,494 கூலம்களை 'ஃபாரடே' என்று கூறுவர். ஏறக்குறைய 96,500 கூலம்கள் ஒரு ஃபாரடே மின்னோட்ட அளவு ஒரு கிராம். சமான எடை எண் ஹைட்ரஜனை (ஒரு கிராம்) அமிலத்தி லிருந்தோ ஒரு கிராம் சமான எடை எண் காப்பரைக் $\left(\frac{63.54}{2}\right.$ கிராம்$\left.\right)$ கூப்ரிக் உப்புக் கரைசலிலிருந்தோ ஒரு கிராம்-சமான எடை எண் தங்கத்தை $\left(\frac{197.2}{3}\right)$ ஆரிக் கரைசலிலிருந்தோ வெளியேற்றும்.

கணக்கு: 0·25 ஆம்பியர் மின்னோட்டத்தை 5 நிமிட காலம் கொடுக்கப்பட்ட காப்பர்க் கரைசல் வழியாகவும் தங்கக் கரைசல் வழியாகவும் செலுத்தினல் முறையே படிந்த காப்பர் தங்க உலோகங்களின் எடை யாது?

(அ) 96,500 கூலம்கள் சமான எடையான 31·77 கி. காப்பரை வெளியேற்றும்.

0·25 × 60 × 5 கூலம்கள் வெளியேற்றும் காப்பரின் எடை $\Big\} = \frac{31.77}{96500} \times 0{\cdot}25 \times 60 \times 5$

$= 0{\cdot}0247$ கி. காப்பர்

(ஆ) 96,500 கூலம்கள் சமான எடையான 65·73 கி. தங்கத்தை வெளியேற்றும்.

0·25 × 60 × 5 கூலம்கள் வெளியேற்றும் தங்கத்தின் எடை $\Big\} = \frac{65.73}{96\,500} \times 5 \times 60 \times 0{\cdot}25$

$= 0{\cdot}0511$ கி.

கணக்கு: எலெக்ட்ரானின் மின்சுமை (charge) $1{\cdot}6020 \times 10^{-19}$ கூலம் என்றால் **அவோகேட்ரோ எண்ணின்** (N) மதிப்பு யாது?

அவோகேட்ரோ எண் ஓரிணைத்திறன் அயனிகளின்

மொத்தமின்னோட்ட அளவு—96,494 கூலங்கள்

ஓர் எலெக்ட்ரானின் மின்சுமை $= 1{\cdot}6020 \times 10^{-19}$ கூலம்.

$$\therefore \; N = \frac{96494}{1{\cdot}6020 \times 10^{-19}} = 6{\cdot}02 \times 10^{23}$$

கூலாமீட்டர்கள் (Coulometers): கூலாமீட்டர்கள் வேதி மாற்றங்களால் மின்னோட்ட அளவைக் கண்டுபிடிக்கப் பயன் படுத்தப்படுகின்றன. மின்னோட்டத்தினல் ஏற்படும் வேதிமாற்றங்களைக் (அ) கன அளவுமாற்றம் (ஆ) நிறைமாற்றம் (இ) தரம் பார்த்தல்—முதலிய முறைகளால் அளக்கலாம்.

கன அளவு கூலாமீட்டரில் (volume coulometer) மின் முனைகளில் வெளிவரும் வாயுவானது அளக்கப்படுகிறது.

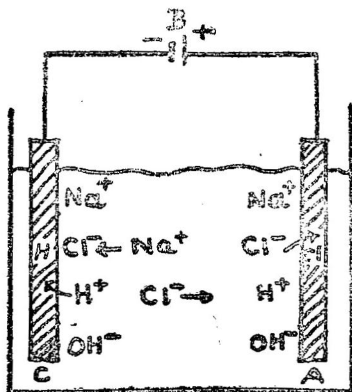
நிறை கூலாமீட்டர்களில் (weight coulometer) காப்பர்க் கூலாமீட்டரும் தங்கக் கூலாமீட்டரும் பெரும்பாலும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. காப்பர் கூலா மீட்டரில் காப்பர் மின்முனைகள் உண்டு. எதிர்மின்முனை (cathode) துப்புரவுபடுத்தப்பட்ட நிறை தெரிந்த காப்பர் தகடாலானது. இதன்மேற் படியும் காப்பரின் நிறையிலிருந்து மின்னோட்ட அளவு கணக்கிடப்படுகிறது. துல்லியமான சோதனைக்குச் சில்வர்க் கூலாமீட்டர் பயன் படுத்தப்படுகிறது. இதில் சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசல் மின்பகு பொருளாகும். நேர்மின்முனை சில்வர்க் கம்பியாகும். எதிர்மின் முனை கிண்ணம் போன்ற பிளாட்டினத்தாலானது. சோதனைக்கு முன்னும் பின்னும் கிண்ணத்தின் எடையை அறிந்து அதன்மேற் படிந்த சில்வர்நிறை கணக்கிடப்படுகிறது. நேர்மின்முனையைச் சுற்றி நுண்துளைமலிந்த சிலிண்டர் இருக்கும்.

தரம் பார்த்தல் முறையில் அயோடின் கூலாமீட்டர்கள் பயன்படுகின்றன. மின்பகு பொருள் பொட்டாசியம் அயோடைடு கரைசலாகும். அயோடின் நேர்மின் முனையிற் படிந்து பொட்டாசியம் அயோடைடுடன் கரைகிறது. இதைப் பிரித்து அளவறி (stand rd) சோடியம் தையோ சல்பேட்டுக் கரைசலுடன் தரம் பார்க்கவேண்டும். இதிலிருந்து அயோடின் அளவைக் கண்டுபிடித்துப் பிறகு மின்னோட்ட அளவு கணக்கிடப்படுகிறது.

கரைசலில் மின்கடத்தல் (Conductance of solutions): நீரிய பொட்டாசியம் குளோரைடுக் கரைசலில் பிளாட்டினம் மின் முனைகளைச் செருகி மின்பகுப்புச் (electrolysis) செய்தால் கிடைப்பது எதிர்மின்முனையில் ஹைட்ரஜனும் நேர்மின்முனையில் குளோரினும் ஆகும். கரைசலில் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு தோன்றுகிறது. மின்பகுப்பின்போது இருவிதக் காரியங்கள் செய்யப்படுகின்றன: (1) அயனிகள் மின்முனைகளை நோக்கி நகருகின்றன, (2) வேதி வினை புரியப்படுகிறது. இதைக் கீழே ஆராயலாம்.

வெளியிலிருந்து வரும் மின்னோட்டத்தினால் எலெக்ட்ரான் எதிர்மின் முனை வழியாகக் கரைசலில் நுழைகிறது. இது அம் முனையில் வந்துள்ள ஹைட்ரஜன் அயனியை (H^+) நடுநிலையாக்கி (neutralize) ஹைட்ரஜன் அணுவாக மாற்றுகிறது. அதே வேளையில் நேர்மின்முனையில் வந்துள்ள குளோரின் அயனி (Cl^-) தனது

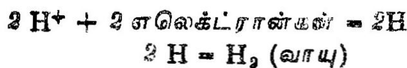
எலெக்ட்ரானை நேர்மின் முனைக்குக் கொடுத்துவிட்டுக் குளோரின் அணுவாக மாறுகிறது. இவ்வாறு கரைசலில் ஒரு மின்முனை வழியாக எலெக்ட்ரான் நுழைந்து மற்றொரு மின்முனை வழியாக வெளியேறுகிறது. பிறகு அணுக்கள் மூலக்கூறுகளாக மாறி H_2, Cl_2வாக வெளிவருகின்றன. கரைசலில் தனியாக விடப்பட்ட ஹைட்ராக்சில் அயனியும் (OH^-) பொட்டாசியம் அயனியும் (K^+) ஒன்றையொன்று மின்முறையில் நடுநிலையாக்கிக்கொள்ளு கின்றன. இதனால் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு (KOH) வானது கரைசலில் தோன்றுகிறது. இம் மின்கடத்தலுக்குக் காரணம் ஹைட்ரஜன் அயனி எதிர்மின் முனையை நோக்கிச் சென்றதும் குளோரின் அயனி நேர்மின் முனையை நோக்கிச் சென்றதுமாகும்.



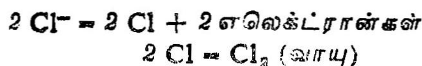
பகுளியில் மின் கடத்தல்

படம் 12·1

எதிர்மின்முனை


$$2\,H^+ + 2 \text{ எலெக்ட்ரான்கள்} = 2H$$
$$2\,H = H_2 \text{ (வாயு)}$$

நேர்மின்முனை


$$2\,Cl^- = 2\,Cl + 2 \text{ எலெக்ட்ரான்கள்}$$
$$2\,Cl = Cl_2 \text{ (வாயு)}$$

நியம அளவுக் கடத்துத்திறன் (Specific Conductivity); **சமான எடைக் கடத்துத்திறன்** (Equivalent Conductivity); **மோலார் கடத்துத்திறன்** (Molar Conductivity)

நியம அளவுத் தடைத்திறனின் (specific resistance) தலைகீழ் விகிதம் நியம அளவுக் கடத்துத்திறனாகும்.

ஒரு கிராம் சமான எடை மின்பகுபொருளைக் குறிப்பிட்ட அளவு கரைப்பானிற் கரைத்து அக் கரைசலை ஒரு செ. மீ. இடை தூரத்திலுள்ள இரண்டு இணைதகடுகளின் நடுவில் வைத்து அதன் மின்கடத்துத்திறனைக் கணக்கிட்டால் அதுவே சமான எடை மின்கடத்துத்திறனாகும் (λ). நீர்த்தலுக்குத் தகுந்தவாறு தகடுகளின் பரப்பும் மாறும். ஆகையால் λ-வைக் கொடுக்கும் பொழுது கரைசலின் அடர்வையும் குறிக்கவேண்டும்.

ஒரு க செ.மீ. கரைசலை ஒரு செ. மீ. இடைதூரத்திலுள்ள இரண்டு ஒரு சதுர செ. மீ. பரப்புள்ள இணைதகடுகளின் இடையே வைத்து அதன் மின்கடத்துத்திறனைக் கண்டுபிடித்தால் அதுவே அக் கரைசலின் நியம அளவு மின்கடத்துத்திறனாகும் (L).

$\lambda = VL$

V—ஒரு கிராம் சமான எடை கரைக்கப்பட்டுள்ள கரைசலின் கன அளவு—க.செ.மீ. இல்

L—நியம அளவு மின்கடத்துத் திறன்

குறிப்பு: மின்கடத்துத் திறனின் அலகு r. o. (reciprocal ohm) அல்லது 'mho' ஆகும்.

ஒரு கிராம் மூலக்கூறெடை மின்பகுபொருளைக் குறிப்பிட்ட அளவு கரைப்பானிற் கரைத்து அக் கரைசலை ஒரு செ.மீ. இடை தூரத்திலுள்ள இரண்டு இணைதகடுகளின் நடுவில் வைத்து அதன் மின்கடத்துத்திறனைக் கணக்கிட்டால் அதுவே 'மோலார் மின் கடத்துத்திறன்' ஆகும். அடர்வுக்குத் தக்கவாறு இணை தகடுகளின் பரப்பும் மாறும்; (ஆகவே, மோலார் மின்கடத்துத் திறனும் மாறும்.) ஆகவே அடர்வைக் குறிக்கவேண்டும்.

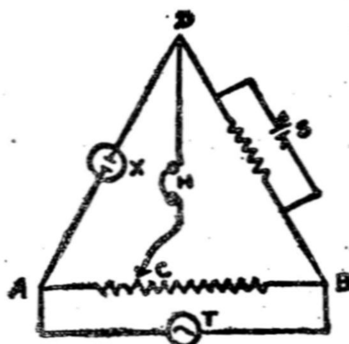
மின்கடத்துத்திறனை அளத்தல் (Measurement of Conductance):

அளக்கும்பொழுது வெப்பநிலை மாறாமல் வைத்துக்கொள்ள வேண்டும். கரைசலின் மின்தடை வீட்ஸ்டன் சுற்றமைப்பு (Wheatstone bridge) முறையால் அளக்கப்படுகிறது. பிறகு இதிலிருந்து நியமஅளவு மின்கடத்துத்திறன் கணக்கிடப்படுகிறது.

A B என்பது நீளம் முழுவதும் ஒரே சீரான மின்தடையுள்ள கம்பியாகும். C என்னும் தொடுகோடு (Jockey) A B-யின்மேல் வெவ்வேறு இடத்திற்கு நகர்த்தப்படுகிறது. இச் சோதனையில் மாறுதிசை மின்னோட்டம் (alternating current) பயன்படுத்தப்படுகிறது. இம் மின்னோட்டத்தின் அதிர்வெண் 1000 சைக்கிள்/வினாடி.

கேள் அதிர்வியற்றியால் (audioscillator) மாறுதிசை மின்னோட்டம் தோற்றுவிக்கப்படுகிறது. மின்கடத்துத்திறன் அளக்கும்பொழுது கரைசல் மின்பகுப்பாவதைத் தடுக்கவே மாறுதிசை மின்னோட்டம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. பூஜ்யப்புள்ளியைக் (null point) காதொலியத்தாற் (ear-phone) கண்டுபிடிக்கிறார்கள். சாதாரணக் கால்வனா மீட்டரை மாறுதிசை மின்னோட்டத்தில் பயன்படுத்தமுடியாது. மின்னோட்டமிருந்தால் காதொலியத்தில் கொசுக்களின் இரைச்சல்போற் கேட்கும். தொடுகோட்டைக் கம்பியின்மேல் நகர்த்திக் காதொலியத்தில் ஓசை கேட்காத இடத்தைக் கண்டுபிடிக்கவேண்டும். இதுவே பூஜ்யப் புள்ளியாகும்.

கரைசலுக்குப் பயன்படும் நீர் மிகத் துல்லியமாகக் கரைபொருள் யாதும் இல்லாமல் இருக்கவேண்டும். இதன் மின்கடத்துத் திறன் 1×10^{-6} mho வாகும். இதைப்பெற வாலை வடிநீரை (distilled water) மேலும் இருதடவை காய்ச்சி வடிக்கவேண்டும். கண்ணாடியை நீர் சிறிது கரைக்குமாதலால் வெள்ளீயம் பூசப்பட்ட செப்புப் பாத்திரத்தை வடிப்பதற்குப் பயன்படுத்த வேண்டும். நீரை வடிப்பதற்கு முன் சிறிதளவு காரக் கரைசலைக் கொண்ட பர்மாங்கனேட் (alkaline permanganate) டைச் சேர்த்துப் பிறகு வடிக்கவேண்டும். இந்நீரை 'மின்கடத்துத் திறன் நீர்' (conductivity water) என்றழைப்பர். இதைக் குறைகரைத் தன்மையுள்ள ஜீனாக் (gena) கண்ணாடிப் பாத்திரத்தில் வைத்திருக்கவேண்டும்.



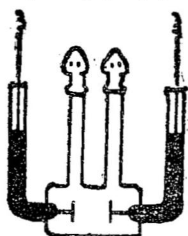
மின் கடத்துத் திறனை அளத்தல்
வீட்ஸ்டன் சுற்றமைப்பு
H—காதொலியம்
T—கேள் அதிர்வு இயற்றி

படம் 12.2

மின் கடத்துத் திறனறி கலம் (Conductivity Cell)

சோதனைக்கான் கரைசலை மின்கடத்துத் திறனறி கலத்தில் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். கலம் குறைகரைத் தன்மையுள்ள கண்ணாடியாலானது. இதில் இரண்டு பிளாட்டினத்தாற்

(அல்லது தங்கத்தாற்) செய்யப்பட்ட மின்முனைகள் உண்டு.



மின் கடத்து திறன் அறிகலம்

படம் 12.3

அடர்வு மிகுந்துள்ள கரைசலாயிருந்தால் மின்முனைகளுக்கிடையே மிக்க தூரமுள்ள கலம் பயன்படும். அடர்வு குறைவான கரைசலாயிருந்தால் மின்முனைகளுக்கிடையே குறைந்த தூரமுள்ள கலம் பயன்படும். வாயுவை உறிஞ்சி மின்முனைகளில் வினையைத் தூண்டுவிக்க மின்முனைகளின் மேல் புதிதாகச் சோதனைக்கு முன் மின்முறையால் பிளாட்டினம் படியவைக்கப்படுகிறது. சிறிதளவு லெட் அசெடேட்டுக் கலந்த 3% குளோரோ பிளாடினிக் அமிலத்தை இதற்காகப் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

கல மாறிலி (Cell Constant)

மின்முனைகள் ஒவ்வொன்றும் ஒரு சதுர செ.மீ. பரப்பு உள்ளதும் இடைதூரம் ஒரு செ.மீ. உள்ளதுமான மின்கடத்துத் திறனறி கலத்தைத் தயார் செய்வது கடினம். ஆகையால், சாதாரண கலத்திற்கு ஒரு மாறிலியைக் கண்டுபிடித்து அதைப் பயன்படுத்திக் கரைசலின் மின்கடத்துத்திறன் கணக்கிடப் படுகிறது. இம் மாறிலியைக் 'கலமாறிலி' என்பர். இதைக் கண்டுபிடிக்க நியமஅளவு மின் கடத்துத்திறன் முன்பே அறியப்பட்ட மின்பகுபொருளின் கரைசலைக் கலத்தில் எடுத்துக்கொண்டு அதன் மின்தடையைக் கண்டுபிடிக்கவேண்டும். கலமாறிலி (k) = அறிந்த நியமஅளவு கடத்துத்திறன் × கலத்து மின்தடை.

இந்த மாறிலியைப் பயன்படுத்தி மற்றக் கரைசல்களை அதே கலத்தில் சோதனைக்கு உட்படுத்தியபின் அவைகளின் நியம மின் கடத்துத்திறன் கண்டுபிடிக்கப்படுகின்றன.

சில வேளைகளில் பூஜ்யப்புள்ளி அகப்படாமல் கம்பியின்மேல் எங்கு தொடுகோட்டை நகர்த்தினாலும் காதொலியத்தில் ஒலி கேட்கும். இதைப் போக்கப் படம் 12-2-ல் காட்டியபடி ஒரு மாறியல் மின்தேக்கியைத் (variable condenser) தடைக்கு இணைப்பாகப் பயன்படுத்த வேண்டும். மின்கடத்துத் திறனறிகலம் ஒரு மின்தேக்கிபோல் நடந்துகொள்வதாலேதான் ஓயாமல் ஒலி வருவது என அறிதல்வேண்டும்.

பூஜ்யப் புள்ளியை C எனக்கொண்டால்

$$\frac{AC}{CB} = \frac{\text{கரைசல் கலத்தின் மின்தடை (Cell resistance—R)}}{\text{தெரிந்த மின்தடை (Known resistance—}R_1\text{)}}$$

$$R = \frac{AC}{CB} R_1$$

$$\frac{1}{R} = \text{மின்கடத்துத்திறன்}$$

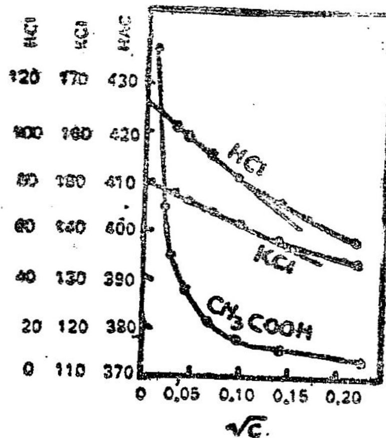
நியம அளவு மின்கடத்துத்திறன் = k × மின் கடத்துத்திறன் (L)

கணக்கு : கொடுக்கப்பட்ட மின்கடத்துத்திறனறி கலத்தில் 0.01 M KCl கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு மின் தடையைக் கண்டு பிடித்தால் அதன் மதிப்பு 120 ஓம் எனத் தெரியவந்தது. 0.01 M KCl கரைசலின் நியம அளவு மின்கடத்துத்திறன் (L) = 0.001412 r.o. என்றால் கலத்தின் மாறிலி யாது ?

$$k = RL = 120 \times 0.001412 = 0.1694$$

நீர்த்தலும் மின்கடத்துத்திறனும் (Dilution and Conductivity)

மின்பகுபொருளை இரண்டுவிதமாகப் பிரிக்கலாம் : (1) பொட்டாசியம் குளோரைடு, சோடியம் சல்பேட்டு போன்ற மிகுஅளவு



மிகு அளவு அயனி பகுளி
குறை அளவு அயனி பகுளி
நீர்த்தலும், மின் கடத்து திறனும்

படம் 12.4

அயனிபகுளி (strong electrolyte), (2) அசெடிக் அமிலம், அமோனியா போன்ற குறையளவு அயனிபகுளி (weak electrolyte).

அனங்கக உப்புக்களும், அமிலங்களும், காரங்களும் மிகு அளவு அயனிபகுளிகளாகும். அங்கக அமிலங்களும் காரங்களும் குறையளவு அயனிபகுளிகளாகும். மிகுஅளவு அயனிபகுளிகளில் நீர்த்தலால் மிகச்சிறிய அளவே அதன் சமான எடை கடத்துத் திறன் கூடுகிறது. குறையளவு அயனிபகுளிகளில் நீர்த்தலால் மிகக்கூடிய அளவில் அதன் சமான எடை கடத்துத்திறன் கூடுகிறது.

சமான எடை கடத்துத்திறன் (equivalent conductivity) 25°C-ல்

C / சமான எடை / லிட்டர்	NaCl	NaOH	HCl	CH_3COOH	NH_4OH
0	126.45	246	426.16	390.7	271.4
0.0005	124.5	246	422.74	67.7	47
0.005	120.65	240	415.8	22.8	15
0.05	111.1	227	399.09	7.4	5.1
0.5	93.3	—	359.2	—	—

$\sqrt{C}$-யையும் சமான எடை கடத்துத்திறன் λ-வையும் வைத்து வரைகோடு வரைந்தால் மிகுஅளவு அயனிபகுளிகள் சற்றேறக் குறைய நேர்கோடுகளைக் கொடுக்கின்றன. குறையளவு அயனி பகுளிகள் ஒழுங்கற்ற கோடுகளைத் தருகின்றன (படம் 12.4).

கோல்ராஷ் வர்க்கமூல விதி (Kohlrausch's Square root Law)

$$\lambda c = \lambda o - A\sqrt{C}$$

மிகுஅளவு அயனிபகுளிகளுக்கு இவ் விதி பொருந்தும்.

λo என்பது எடுத்துக்கொண்ட மின்பகுபொருளுக்கு வரம்பு கடந்த நீர்த்தலில் (Infinite dilution) சமான எடை மின்கடத்துத் திறனாகும். இது அப்பொருளுக்கு மாறிலி. இது ஓர் எல்லை மதிப்பாகும். λo-வை $\lambda \alpha$ என்றும் எழுதலாம். வரைகோட்டை $\sqrt{C} = 0$ என்னும் மதிப்புக்கு நீட்டி இதை வரைபடத்திலிருந்து பெறலாம். λc என்பது C என்னும் அடர்வுள்ள கரைசலின் சமான எடை மின்கடத்துத் திறனாகும். A என்பது ஒரு மாறிலி.

கோல்ராஷின் கூட்டு விதி (Kohlrausch's Additive law)

இவ் விதியின் உதவியால் குறையளவு அயனிபகுளிகளின் λo-வைக் கணக்கிடலாம். குறையளவு அயனி பகுளிகளின் வரை

கோடு ஒழுங்காக இல்லாததால் $\sqrt{C} = O$ என்னும் மதிப்புக்கு வரைகோட்டை நீட்டி λo-வைப் பெறமுடியாது. இவ் விதியின்படி வரம்பு கடந்த நீர்த்தலில் மின்பகுபொருளின் சமான எடை கடத்துத்திறனானது அந் நீர்த்தலில் அதன் அயனிகளின் அயனி கடத்துத்திறன்களின் (lo) கூட்டுத் தொகையாகும். வரம்பு கடந்த நீர்த்தலில் அயனியாதல் முழுமை பெற்றிருக்கிறது. அயனிக் கடத்துத்திறனின் மதிப்பு மற்ற அயனிகளால் பாதிக்கப்படவில்லை.



$$\lambda o\ KCl - \lambda o\ NaCl = \lambda o\ KI - \lambda o\ NaI$$

கணக்கு : கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள மிகு அளவு அயனி பகுளிகளின் வரம்பு கடந்த நீர்த்தலின் சமான எடை கடத்துத் திறன்களிலிருந்து அசெடிக் அமிலத்தின் சமான எடை கடத்துத் திறன் λo-வைக் கண்டுபிடிக்க.

$\lambda o HCl = 426.2$ r.o; $\lambda o\ KCl = 149.86$ r.o; $\lambda o\ CH_3COOK = 144.4$ r.o

$$\lambda o\ HCl = lo\ H^+ + lo\ Cl^-$$
$$\lambda o\ KCl = lo\ K^+ + lo\ Cl^-$$
$$\lambda o\ CH_3COOK = lo\ K^+ + lo\ CH_3COO^-$$
$$\lambda o\ HCl + \lambda o\ CH_3COOK - \lambda o\ KCl = \lambda o\ CH_3COOH$$
$$426.2 + 1|4.4 - 149.86 = 390.74 \text{ r.o}$$
$$\lambda o\ CH_3COOH = 390.74 \text{ r.o}$$

λo அயனிக் கடத்துத்திறன் : **அயனிகளின் நகர்வு வேகம் (Mobility of Ions)**

இது சென்டி மீட்டருக்கு ஒரு வோல்ட்வாட்டத்தில் அயனி நகர்வு வேகம் (செ.மீ.-ல்). மின்பகுப்பின்பொழுது நேர்மின் அயனிகளும் எதிர்மின் அயனிகளும் ஒரு மின்முனையிலிருந்து மற்றொரு மின்முனைக்கு மின்னோட்டத்தை எடுத்துச்செல்லு கின்றன என்பதைப் பார்த்தோம். ஒவ்வோர் அயனியும் ஒரே அளவு மின்கடத்தலைச் செய்யவில்லை. அயனியின் மின்கடத்தல் அயனியின் இணைதிறனையும் (valency) அதன் நகர் வேகத்தையும் சார்ந்ததாகும். விரைவாக நகரும் அயனி கூடுதலான மின் கடத்தல் செய்கிறது. மெதுவாக நகரும் அயனி குறைமின் கடத்தலைப் புரிகிறது. U என்பது நேர்மின் அயனியின் திசை வேகம் என்றும் V என்பது எதிர்மின் அயனியின் திசைவேகம் என்றும் எடுத்துக்கொண்டால் நேர்மின் அயனியாற் கடத்தப்பட்ட மின்னோட்ட அளவு பின்னம் $\frac{u}{u+v}$ ஆகும். எதிர்மின் அயனியாற்

கடத்தப்பட்ட மின்னேட்ட அளவில் பின்னம் $\frac{v}{u+v}$ ஆகும். இவை முறையே 'நேர்மின் அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்' (Transport number of positive ion—t+) என்றும் 'எதிர்மின் அயனியின் மின் பெயர்ச்சி எண்' (Transport number of negative ion—t–) என்றும் அழைப்பது வழக்கம்.

$$t_{+} + t_{-} = 1$$

ஹிட்டார்ஃப் விதி (Hittorf's Rule)

மின்பகுப்பின்போது மின்முனைகளில் நடக்கும் **வேதிவினை**யாலும் அயனிகளின் இடப்பெயர்ச்சியாலும் மின்முனைகளைச்சுற்றியுள்ள கரைசலின் அடர்வு மாறுகிறது. **ஹிட்டார்ஃப் விதி** இந்த அடர்வு மாற்றத்திற்கும் மின்பெயர்ச்சி எண்ணுக்குமுள்ள சார்பினைக் காட்டுகிறது.

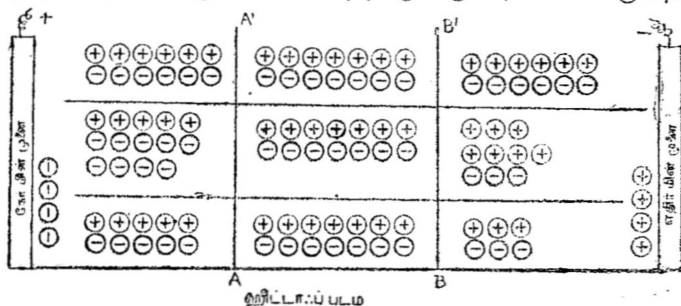
(1) $\dfrac{\text{நேர்மின் முனையில் சமான எடைஎண் அலகில் மின்பகுபொருளின் அடர்வுக் குறைவு}}{\text{எதிர்மின்முனையில் சமான எடைஎண் அலகில் மின்பகுபொருளின் அடர்வுக் குறைவு}} = \dfrac{u}{v} = \dfrac{t_{+}}{t_{-}}$

(2) $\dfrac{\text{நேர்மின்முனையில் சமான எடை எண் அலகில் மின்பகுபொருளின் அடர்வுக் குறைவு}}{\text{சமான எடைஎண் அலகில் செமாதத மின்னேட்டம}} = t_{+}$

(3) $\dfrac{\text{எதிர்மின்முனையில் சமான எடைஎண் அலகில் மின்பகு பொருளின் அடர்வுக் குறைவு}}{\text{சமான எடைஎண அலகில் செமாதத மின்னேட்டம்}} = t_{-}$

இவ்விதியை **ஹிட்டார்ஃப்**(படம் *12.5*)படத்தால் மெய்ப்பிக்கலாம். இரண்டு மின்முனைகளுக்கும் நடுவிலிருக்கும் மின்பகுபொருளின் கரைசலை AA^1, BB^1 என்னும் இரண்டு மானசீகக் (imaginary) கோட்டால் மூன்று அறைகளாகப் பிரிக்கலாம். மின்முனைகளைச் சுற்றியிருக்கும் அறைகளுள் ஒவ்வொன்றிலும் 6 எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பதாகக் கொள்வோம். நான்கு அயனிகளுக்குச் சமானமான மின்னேட்ட அளவு பாய்ச்சப்படுவதாகக் கொள்வோம். எதிர்மின் அயனியின்(negative ion)வேகம் நேர்மின் அயனியின் வேகத்தைப் போல் 3 மடங்கு இருப்பதாக எடுத்துக்கொண்டால் $\frac{t_{+}}{t_{-}} = \frac{1}{3}$ ஆகும். குறிப்பிட்ட நேரத்தில் மூன்று எதிர்மின் அயனிகள் நேர்மின்முனையை நோக்கிச் சென்றால் அதே நேரத்தில் ஒரு நேர்மின் அயனி எதிர்த்திசையில் எதிர் மின்முனையை (negative electrode)

நோக்கிச் செல்லும். இந்த இடப்பெயர்ச்சியால் நேர்மின் முனையைச்சுற்றி மின்பகுபொருள் அயனிகளில் ஒரு எண்ணிக்கை குறையும் எதிர்மின்முனையைச் சுற்றி மூன்று அயனிகள் குறையும்.



படம் 12.5

மொத்த மின்னோட்ட அளவு மின்முனையின்மேல் படிந்த அயனிகளின் எண்ணிக்கைக்குச் சமம். இச் சோதனையில் இவ்வெண்ணிக்கை நான்காகும்.

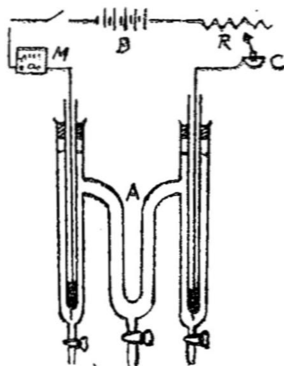
ஹிட்டார்ஃப்விதியின் 2-வது சமன்பாட்டின்படி $t_+ = \frac{1}{4}$

3-வது சமன்பாட்டின்படி $t_- = \frac{3}{4}$

ஹிட்டார்ஃப் கருவியாக (Hittorf's apparatus) மின்பெயர்ச்சி எண் கண்டுபிடித்தல்:

மின்பெயர்ச்சி எண்ணை மூன்று முறைகளால் கண்டறியலாம்: (1) ஹிட்டார்ஃப் கருவியால் அறிவது (2) நகரும் வரம்பு (moving boundary) முறை (3) மின்னியக்க விசை (Electromotive force) முறை.

ஹிட்டார்ஃப் கருவி: இக்கருவியில் படம் 12-6ல் காட்டியபடி இரண்டு குழாய்களிருக்கின்றன. இவைகளுக்கிடையில் ஒரு U-குழாயும் உண்டு. அடர்வு தெரிந்த கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு அதற்கான மின்முனைகளை இரு குழாய்களிலும் அடைப்பான் வழியாகச் செருகவேண்டும். மின்சுற்றில் (Circuit) தடைமாற்றி (Rheostat-R) வெள்ளிக் கூலாமீட்டர் 'C', மில்லி



ஹிட்டார்ஃப் முறை
மின் பெயர்ச்சி எண் சாதனம்
படம் 12.6

யம் மீட்டர் (milliammeter-M) பாட்டரி - B முதலியவை இணைக்கப்பட்டுள்ளன. மின்சுற்றை பூர்த்தி செய்து 10 அல்லது 15 மில்லி ஆம்பியர் மின்னோட்டம் கிடைக்கும் வரை தடைமாற்றத்தைச் சரிசெய்யவேண்டும். கணிசமான அளவு அடர்வு மாற்றம் தரும்வரையில் சுமார் 2 மணி நேரம் மின்னோட்டத்தைச் செலுத்த வேண்டும். கடைசியாக மின்னோட்டத்தை நிறுத்தி நடுவிலுள்ள U-குழாயில் கரைசலின் அடர்வு மாறுமலிருக்கிறதாவெனப் பார்க்கவேண்டும். மாறுமலிருந்தால் மட்டுமே சோதனை சரியான முறையில் நடந்திருக்கிறது என்று கொள்ளலாம். அவ்வாறிருப்பின்

(1) ஒரு மின்முனை அறை (குழாய்)யிலுள்ள கரைசலை வெளியில் எடை அறிந்த குடுவையில் எடுத்து நிறுக்கவேண்டும். பிறகு அதன் அடர்வைச் சோதனைமூலம் அறியவேண்டும்.

(2) மின்சுற்றிலுள்ள கூலாமீட்டரில் எதிர்மின் முனையின்மேற் படிந்திருக்கும் வெள்ளியின் எடையை அறிந்து சோதனையின் போது ஓடிய மின்னோட்ட அளவைக் கணக்கிடவேண்டும்.

இவ் விரண்டு விவரங்களிலிருந்தும் ஒரு அயனியின் மின் பெயர்ச்சி எண்ணைக் கணக்கிடலாம். இதை ஒன்றிலிருந்து கழித்தால் மற்றொரு அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் கிடைக்கப் பெறும். கீழுள்ள கணக்கு இதை முழுவதுமாக விளக்குகிறது.

கணக்கு : 6.104 கி. காப்பர் சல்பேட்டை 70 க.செ.மீ. நீரில் கரைத்து அக் கரைசல் **ஹிட்டார்ஃப் கருவியில்** எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டது. சோதனையின் இறுதியில் சில்வர் கூலா மீட்டரின் எதிர்மின் முனையில் படிந்த சில்வர் 1.019கி. கருவியின் நேர்மின் முனையைச் சுற்றியுள்ள கரைசலின் எடை 38.592கி. இதில் 3·592 கி. காப்பர் சல்பேட்டு கரைந்திருப்பதாகத் தெரிய வந்தது. மின்பெயர்ச்சி எண்களின் மதிப்பு யாது ?

மின்னோட்ட அளவு $= \dfrac{1{\cdot}019}{107{\cdot}88} = 0{\cdot}009439$ கிராம் சமானஎடை—(1)

நேர்மின் முனையில் நீர்மாத்திரம் $= 38{\cdot}592 - 3{\cdot}592 = 35$ கி.

35கி. நீரில் சோதனைக்கு முன்னிருந்த கரைபொருள் $\dfrac{6{\cdot}104}{70} \times 35 = 3{\cdot}052$ கி.

நேர்மின் முனையில் சோதனையால் கூடிய கரைபொருள்
(காப்பர் சல்பேட்டு) $= 3{\cdot}592 - 3{\cdot}052 = 0{\cdot}54$ கி.

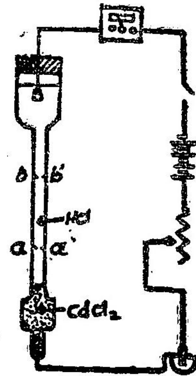
$= \dfrac{0{\cdot}54}{79{\cdot}805} = 0{\cdot}00677$ கிராம் சமான எடை—(2)

சல்பேட்டு அயனி நேர்மின் முனையில் படிந்து அம்முனையைக் கரைக்கிறது. இதனால் காப்பர் சல்பேட்டுக் கரைசலின் அடர்வு கூடுகிறது. இதில் சில Cu^{++} அயனிகள் எதிர்மின் முனையை நோக்கிச் சென்றுவிட்டன. எஞ்சியிருப்பதுதான் நாம் கணக்கிட்ட கரைசலின் அடர்வு கூடுதலின் காரணம். இது எதிர்மின் அயனிக்கு உரித்தானது.

எதிர்மின் அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் $= t_- = \frac{2}{1} = \frac{0{\cdot}00677}{0{\cdot}009439} = 0{\cdot}72$

$$t_{Cu^{++}} = 1 - 0{\cdot}72 = 0{\cdot}28$$

நகரும் வரம்பு முறை : இம் முறையில் அயனியின் நகர்வு நேராகக் காணப்படுகிறது. நிறம், ஒளிவிலகல் எண் (Refractive index) முதலியவைகளில் மாறுபட்ட இரு கரைசல்கள் படத்திற் காட்டிய நீளக் கண்ணாடிக் குழாயில் எடுத்துக்கொள்ளப் படுகின்றன. மின் சுற்றில் (eletrical circuit) மின்னழுத்தத்தைப் புகுத்தினால் இரண்டு கரைசலுக்கு மிடையேயுள்ள வரம்பு நகருகிறது. மின் ஓட்டத்திறன் சுமார் 0.01 ஆம்பியர் இருக்கவேண்டும். வரம்பு நகருவதை ஒளிமுறையால் (optical method) துல்லியமாகக் கணக்கிட வேண்டும்.



நகரும் வரம்பு முறை
மின் பெயர்ச்சியின் சோதனை

படம் 12.7

படம் 12-7ல் காட்டப்பட்ட கருவியில் $Cd\ Cl_2$ கரைசலும் HCl அமிலக் கரைசலும் எடுத்துக்கொள்ளப் பட்டிருக்கின்றன. ஹைட்ரஜன் அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்

$$t_+ = \frac{VFC}{1000\ \partial}$$

V-நகரப்பட்ட கரைசலின் கன அளவு க.செ.மீ.இல்
F-96494 கூலம்கள்
C-அடர்வு-கிராம் சமான எடை/லீட்டர்
∂-பாய்ச்சப்பட்ட மின்னோட்ட அளவு (கூலம்)

மின்பெயர்ச்சி எண்ணில் வேறுபாடுகள் : வெப்பநிலை கூடினால் எல்லா அயனிகளுடைய மின்பெயர்ச்சி எண்ணின்

மதிப்பும் 0.5க்கு வர முயலுகின்றன. 0.5க்குமேல் மதிப்பையுடைய அயனிகளின் மதிப்புக் குறைகிறது. 0.5க்குக் குறைவான மதிப்பையுடைய அயனிகளின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணின் மதிப்பு உயருகிறது.

சோதனையின்பொழுது அயனிகளுடன் நீரின் மூலக்கூறுகளும் நகருகின்றன. இதனல் மின்பெயர்ச்சி எண்ணைக் கணக்கிடும் பொழுது வேறுபாடுகள் தோன்றுகின்றன. நீரின் பெயர்ச்சியைக் கண்டறிய ராஃபினேஸ் (Raffinose) போன்ற சேர்மங்கள் குறிப்பிட்ட அளவிற் சேர்க்கப்பட்ட கரைசலைச் சோதனையிற் பயன் படுத்துகிருர்கள். சோதனையின் இறுதியில் ராஃபினேஸ் அடர்வின் மாற்றம் அறியப்படுகிறது. அம் மாற்றம் நீரின் பெயர்ச்சிக்குச் சமமெனக் கொள்ளப்பட்டு மின்பெயர்ச்சி எண் திருத்தப் படுகிறது.

அயனிகளின் திசை வேகம் (Velocity of ions):

மின்பகுபொருளின் மின்கடத்துத்திறன் (1) அயனிகளின் எண் (2) அயனிகளின் மின்சுமை (அல்லது இணைதிறன்) (3) அயனிகளின் திசைவேகம்—முதலியவைகளைச் சார்ந்ததாகும்.

வரம்பு கடந்த நீர்த்தலில் ஒரே இணைதிறன் அயனிகளையுடைய மின்பகுபொருள்களில் அயனிகளின் எண்ணும் இணைதிறனும் ஒரே தன்மையானவை. இருந்தும் λ_0வானது மின்பகுபொருளுக்குத் தகுந்தவாறு மாறுகிறது. இதிலிருந்து அயனிகளின் வேகம் மாறுபட்டவை எனப் புலனுகிறது. அயனி மின் கடத்தலும் அயனி வேகமும் கீழே கண்ட சமன்பாட்டில் இணைக்கப்பட்டுள்ளன.

$l_0^+ = t_+\lambda_0 = Fu$ $\quad$ l_0 – அயனி மின் கடத்தல்

$l_0^- = t_-\lambda_0 = Fv$ $\quad$ F – 96494 கூலங்கள்

u – நேர்மின் அயனியின் வேகம்

v – எதிர்மின் அயனியின் வேகம்

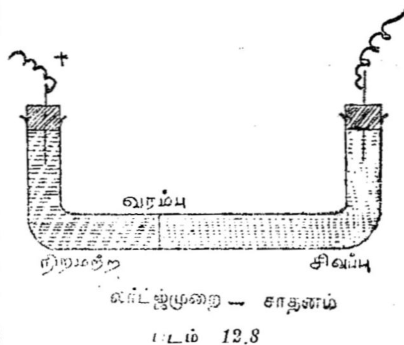
கணக்கு: KCl கரைசலில் வரம்புகடந்த நீர்த்தலில் 25°Cல் சமான எடை மின்கடத்துத்திறன் 149.8 r.o பொட்டாசியம் அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண் = 0.49. அதன் வேகம் யாது?

$$l_0+ = 149{\cdot}8 \times 0{\cdot}49 = 73{\cdot}4 \text{ r.o.} = 96494\mu$$

$$\mu = \frac{73{\cdot}4}{96494} = 0{\cdot}00076 \text{ செ.மீ./வினடி/செ.மீ. வோல்ட் வாட்டம்}$$

லாட்ஜ் முறையும் (Lodge's method); **அயனியின் திசைவேகமும்:**

லாட்ஜ் கருவி ஒரு ப-குழாயாலானது. இதில் சிறிதளவு சோடியம் குளோரைடு, ஒரு துளி பினால்ப்தாலீன், சிறிதளவு சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு சேர்க்கப்பட்ட அகரகர் களி (Agaragar gel) வைக்கப்பட்டுள்ளது. களி சிவப்பு நிறமுடையது. ப-குழாயின் இரு நுனிகளிலும் நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலம் வைக்கப்பட்டு அதில் பிளாட்டினம் மின் முனைகள் செருகப்பட்டுள்ளன. இரு மின் முனைகளையும் மின்னழுத்த வேறுபாட்டிற்கு (potential difference) உட்படுத்தினால் ஹைட்ரஜன் அயனி நேர்மின் முனையிலிருந்து எதிர்மின் முனையை நோக்கிச் செல்லுகிறது. வழியில் OH– அயனியுடன் வினைபுரிந்து நடுநிலையாக்குகிறது. இதனால் சிவப்பு நிறம் மறைகிறது. இந்நிறமாற்ற வரம்பின் வேகமே ஹைட்ரஜன் அயனியின் வேகமாகும். மின் அழுத்த வேறுபாட்டிலிருந்தும் இரண்டு மின்முனைகளின் இடைதூரத்திலிருந்தும் மின்னழுத்த வாட்டம் (Potential gradient) கணக்கிடப்படுகிறது.



லாட்ஜ்முறை — சாதனம்

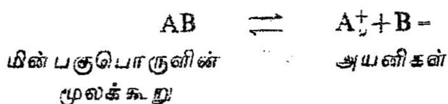
படம் 12.8

அயனிவிதியும் அயனிகளிடையே கவர்ப்பும் (Ionic Theory and interionic attraction):

அயனி என்னும் பெயரைத் தந்தவர் **ஃபாரடே** யாவார். **குரோட்டஸ்** (Grotthus), **கிளாசியஸ்** (Clausius) என்னும் விஞ்ஞானிகள் அயனியாதல் மின்னோட்டத்திற்குப் பிறகா முன்பா என்பதைப் பற்றிச் சரிவர உரைத் தவறிவிட்டனர். 1887 ஆம் ஆண்டில் **அர்ரீனியஸ்** (Arrhenius) என்பவர் 'மின்பகுபொருள்களின் கரைசல்கள் யாவற்றிலும் மின்னோட்டத்திற்கு முன்பே அயனிகள் உள. அயனிகளுக்கும் அயனியாகாத மூலக்கூறுகளுக்குமிடையே ஒரு சமநிலை உண்டு' என்னுங் கருத்தினை வெளியிட்டார்.

அர்ரீனியஸ் இக் கருத்தை வெளியிடுவதற்கு முன்னமேயே **கோல் ராஷ், ஹிட்டார்ஃப்** போன்ற விஞ்ஞானிகள் கரைசல்களின் மின்னோட்ட இயல்புகளைச் சோதனைவாயிலாக அறிந்திருந்தனர். **ரவோல்ட்டும் வாண்ட் ஹாஃபும்** சவ்வூடுபரவலின்

போது (osmosis) மின்பகுபொருள்கள் அசாதாரணமாக நடந்து கொள்வதைக் கண்டு வெளியிட்டிருந்தார்கள். இக் கண்டு பிடிப்புக்கள் யாவற்றையும் பயன்படுத்தி **அர்ரீனியஸ்** தனது அயனிவிதியை வெளியிட்டார். அவருடைய விதியின்படி



$$\text{சமநிலை மாறிலி } K = \frac{[A^+]\,[B^-]}{[AB]}$$

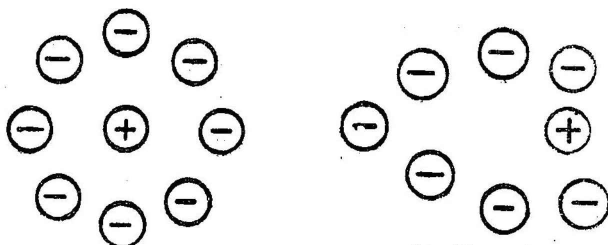
'K' வெப்பநிலையோடுதான் மாறும். மற்றப்படி மாறாது. Kயை அயனியாதல் மாறிலி (Ionisation Constant) என்பர். நீர்த்தலால் குறையளவு அயனிபகுளிகளில் (weak electrolyte) 'K' மாறுவதில்லை ஆகையால் நிறைதாக்க விதி (law of mass action) இங்கு முழுவதுமாகக் கீழ்ப்படியப்படுகிறது.

மிகு அளவு அயனிபகுளிகளில் (strong electrolyte) நீர்த்தலால் 'K' மாறுதலடைகிறது. ஆகையால் அர்ரீனியஸ் விதியும் நிறைதாக்க விதியும் இங்கு பயனளிக்கவில்லை. 1923ஆம் ஆண்டில் **டிபையும் ஹூக்கலும்** (Debye and Huckel) ஒரு புது அயனி விதியை வெளியிட்டனர். இவ் விதி அயனிகளிடையேயுள்ள ஈர்ப்புத் தன்மையை அடிப்படையாகக்கொண்டது. **ஜே. ஜே. வான்லார்** (J.J. VanLaar-*1895*), **என். பிஜரம்** (N. Bjerrum), **எஸ். ஆர். மில்னர்** (S. R. Milner-*1912*) என்னும் விஞ்ஞானிகள் அவரவர்களின் ஆய்வின்பயனாக மிகுஅளவு அயனிபகுளிகள் எந்த நீர்த்தலிலும் (dilution) அயனிகளாகவே (மூலக்கூறுகளே இல்லை) உள என்னுங் கருத்தினை வெளியிட்டனர். நீர்த்தலின் போது சமான எடை மின் கடத்துத்திறன் கூடுவது அயனிகளின் திசைவேகம் கூடுவதாலேயாகும். சாதாரண நீர்த்தலில் நேர் மின் அயனிக்கும் எதிர்மின் அயனிக்குமிடையே ஈர்ப்புத்தன்மை இருப்பதால் அயனிகள் தாமாகவே நகர முடிவதில்லை. **அர்ரீனியஸ்** அயனிகளிடையேயுள்ள ஈர்ப்பு, விலக்குத் தன்மைகளை அடியோடு விட்டுவிட்டார். அயனிகளை நடுநிலை (neutral) யுள்ள துகள்களைப்போல நடத்தினார். இது ஒத்துக்கொள்ள முடியாததாகும்.

தளர்வு விளைவு (Relaxation effect) :

நீர்த்தலைக் கூட்டினால் அயனிகளுக்கிடையேயுள்ள தூரம் கூடுகிறது. ஈர்ப்பு, விலக்குத் (repulsion) தன்மை குறைகிறது. ஆகையால் அயனியின்வேகம் கூடி மின்கடத்தலும் கூடுகிறது. **டிபை-**

ஹூக்கல் விதிப்படி ஒவ்வொரு அயனியையும் சுற்றி அதற்கு எதிரான மின்சுமையுள்ள அயனிகள் கூடுகின்றன. இதை 'அயனி



படம் 12.9

மண்டலம்' என்பர். மின்னழுத்தத்தால் நடுவிலிருக்கும் அயனி நகரும்பொழுது பழைய அயனி மண்டலம் சிதைந்து பிறகு மறைந்து புது அயனிமண்டலம் அதைச்சுற்றி ஏற்படுகிறது. பழைய மண்டலம் மறைவதற்கும் புதிய அயனி மண்டலம் தோன்றுவதற்குமுள்ள இடைநேரத்தைத் தளர்வு நேரம் (Time of-relaxation) என்றழைக்கிறார்கள். அயனி மண்டலங்களின் விளைவைத் 'தளர்வு விளைவு' (relaxation effect) அல்லது 'சீர்மையற்ற விளைவு' (asymmetry effect) என்பர். மறையும் அயனி மண்டலம் முன்செல்லும் நடு அயனியைப் பின்னிருந்து இழுத்துச் சுயவேகத்தோடு செல்லாமல் தடுப்பதே இவ்விளைவாகும்.

மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவு (Electrophoretic effect):

அயனிகளைச் சுற்றி நீர் மூலக்கூறுகள் உள. இவைகளும் அயனிகளுடன் செல்ல முயல்கின்றன. அதுபொழுது அயனிகளின் பிரௌனியன் இயக்கமும் (Brownian movement) ஏற்படுகிறது. அயனிமண்டலம் நகரும்போது அத்துடன் நீர் மூலக்கூறும் நகருகிறது. இதனால் நடு அயனியின் நகர்வு தடைப்படுகிறது. இது கரைசலின் பாகுநிலை, அயனிகளின் ஆரம், வேகம் முதலியவைகளுக்குத் தகுந்தாற்போல் மாறும். இந்தத் தடைக்கு 'மின்முனைக் கவர்ச்சி விளைவு' என்று பெயர்.

மேலே கூறப்பட்ட இரு விளைவுகளை ஆய்ந்து அவ்விளைவுகளின் பயனைக் கணிதமுறையைப் புகுத்தி ஒரு சமன்பாடு வழியாக உணர்த்தப்பட்டது. இதை '**டிபை - ஹூக்கல் - ஆன்சாகர் (Debye-Huckel - Onsager) சமன்பாடு** என அழைப்பர். இது மிகு அளவு அயனிபகுளிக்குப் பொருந்தும். ஓர்-ஓரிணைத்திறன் (Uni-univalent) மின்பகுபொருளின் சமன்பாடு 25°Cல்

$\lambda c = \lambda o - (A + B\lambda o)\sqrt{C}$ C-அடர்வு (கிராம் சமான எடை/லீட்டர்)

கரைப்பான்	A	B
நீர்	60·2	0·229
மீதைல் ஆல்ககால்	156·2	0·923
ஈதைல் ஆல்ககால்	89·7	1·33

இந்தச் சமன்பாட்டிற்கும் **கோல்ராவ்ஷ் வர்க்க மூலவிதிக்குமுள்ள** ஒற்றுமையை நோக்குக.

மிகு அளவு அயனிபகுளிகள் எப்பொழுதும் அயனிகளாக விருக்கின்றன என்பதற்குத் துணையாகப் படிகநிலையிலும்கூட NaCl படிகம் Na^+அயனியாகவும் Cl^- அயனியாகவும் உள்ளது என்பதை X-கதிர் ஆய்வு வெளிப்படுத்தியது.

மின்கடத்துத்திறன் அளவுகளின் பயன்கள் (Applications of Conductivity measurements):

(1) **மிகக் குறைவாகக் கரையும் உப்புக்களின் கரைதிறன்** (Solubility of sparingly soluble salts) :—

சில்வர் குளோரைடு, சில்வர் அயோடைடு, சில்வர் ஆக்சலேட்டு, பேரியம் சல்பேட்டு முதலியவைகளின் கரைதிறனை (நீரில்) இம் முறையால் அறியலாம்.

எடுத்துக் கொண்ட உப்பின் தெவிட்டிய கரைசலை மின்கடத்துத் திறன் நீரில் (conductivity water) ஆயத்தம் செய்து கொண்டு அதன் நியம மின்கடத்துத்திறனைக் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். வேறு மின்பகு பொருள்கள் கலந்திருக்கக் கூடாது. மிகச் சிறிய அளவே உப்புக் கரைந்திருப்பதால் முழு அளவும் அயனியாகவே செயற்படுமெனக் கொண்டு அயனிகளின் கடத்துத்திறன் (lo)களிலிருந்து உப்பின் λo கணக்கிடப்படுகிறது.

உப்புக் கரைசலின் நியம கடத்துத்திறன் (L_S) = கரைசலின் நியம கடத்துத்திறன் – நீரின் நியம கடத்துத்திறன்

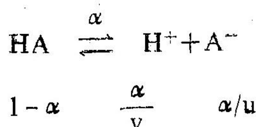
$$\text{உப்பின் கரைதிறன்} = \frac{L_S}{\lambda o} \times 1000 \text{ கிராம் சமான எடை/லீட்டர்}$$

(2) **குறையளவு அயனிபகுளியின் அயனியாதல் வீதம்** (Degree of ionization):

குறையளவு அயனிபகுளியின் அயனியாதல் வீதம் $(\alpha) = \frac{\lambda c}{\lambda o}$

நிறைதாக்க விதியைப் பயன்படுத்தி அயனியாதல் மாறிலியை

வருவிக்கலாம். இதற்கு '**ஆஸ்டுவால்டு நீர்த்தல் விதி** '(Ostwald's Dilution law) எனப்பெயர்.



$$HA \rightleftharpoons H^{+} + A^{-}$$

$$1-\alpha \qquad \frac{\alpha}{v} \qquad \alpha/u$$

$$K = \frac{[H^{+}]\,[A^{-}]}{[HA]} = \frac{\alpha/v \;\alpha/u}{\frac{1-\alpha}{v}} = \frac{\alpha^{2}}{(1-\alpha)v} \quad \frac{\left(\frac{\lambda_c}{\lambda o}\right)^{2}}{\left(1-\frac{\lambda_c}{\lambda o}\right)v}$$

λ_c—குறிப்பிட்ட அடர்வு 'C'யில் சமான எடை மின்கடத்துத்திறன்
v—லீட்டரில் மொத்த கன அளவு

கணக்கு

$\frac{1}{1000}$ N அசெடிக் அமிலத்தின் சமான எடை மின்கடத்துத் திறன் 25°Cஇல் 48·84 r. o. வரம்புகடந்த நீர்த்தலில் அசெடிக் அமிலத்தின் சமான எடை மின்கடத்துத்திறன் 390·7 r.o. என்றால் அமிலத்தின் அயனியாதல் மாறிலியையும் அயனியாதல் விகிதத்தையும் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வையும் கொடுத்திடுக.

$\lambda_c = 48{\cdot}84$ r o.
$\lambda o = 390\ 7$ r.o.

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda o} = \frac{48{\cdot}84}{390{\cdot}7} = 0{\cdot}125 \qquad K = \frac{\alpha^{2}}{(1-\alpha)v} = \frac{(0{\cdot}125)^{2}}{0{\cdot}875 \times 1000}$$

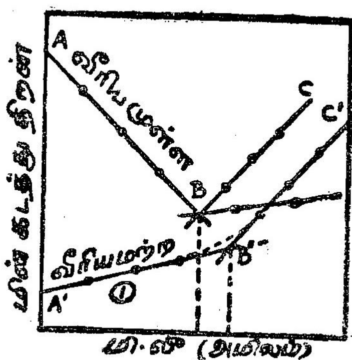
$$[H^{+}] = \frac{\alpha}{v} = \frac{0\ 125}{1000} = 1{\cdot}25 \times 10^{-4} \qquad = 1{\cdot}785 \times 10^{-5}$$

(3) **மின்கடத்தித் தரம் பார்த்தல்** (Conductometric titration)

அளவறி (standard) வீரிய அமிலத்தை (எ-டு: HCl) பியூரெட்டில் எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு போன்ற வீரிய காரத்தை மின்கடத்துத் திறனறிகலத் (Conductivity cell)தில் எடுத்துக்கொண்டு மின்சுற்றைப் பூர்த்தி செய்து வீரிய அமிலத்தைச் சிறிது சிறிதாகச் சேர்க்க வேண்டும். மிக்க மின்கடத்துத் திறனுள்ள OH^{-} அயனி H^{+} அயனியுடன் சேர்ந்து H_2O மூலக்கூறாக மாறிவிடுகிறது. OH^{-} அயனியின் இடத்தை Cl^{-} அயனி எடுத்துக் கொள்ளுகிறது. இது OH^{-} அயனியைவிடக்

குறைந்த மின்கடத்துத் திறனுடையது. ஆகையால் படத்திற் காட்டியபடி நியம மின்கடத்துத்திறன் குறையும். நடுநிலைக்குப் (neutralisation) பிறகும் HClஐச் சேர்த்தால் ஹைட்ரஜன் அயனியும் குளோரின் அயனியும் கூடுதலால் நியம அளவு மின்கடத்துத் திறன் கூடும். கடத்துத்திறன் குறையும்போது ஒரு வரைகோடும் கூடும்பொழுது ஒரு வரைகோடும் வரைந்து இரண்டும் வெட்டுமிடமே முடிவு நிலை (end point) யாகும்.

அசெடிக் அமிலம் போன்ற வீரியமற்ற அமிலத்தை பியூரெட்டில் எடுத்துக் கொண்டு மின்கடத்தித் தரம் பார்த்தால் மேலே

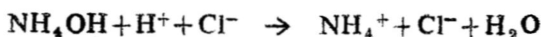


மின் கடத்து திரம் பார்த்தல் வரைகோடுகள். B—B'—முடிவு நிலைகள்

படம் 12.10

கூறியபடி OH^- அயனியின் இடத்தை CH_3COO^- அயனி எடுத்துக் கொள்வதால் நியம மின் கடத்துத்திறன் குறையும். முடிவு நிலைக்குப் பிறகு அசெடிக் அமிலத்தை மிகுதியாகச் சேர்த்தால் நியம அளவு மின் கடத்துத் திறன் மிகுதியாக மாறாது. ஏனெனில் அசெடிக் அமிலம் ஒருகுறை அயனிபகுளி. மேலும் கரைசலிலுள்ள சோடியம் அசெடேட்டு அசெடிக் அமிலத்தின் அயனியாதலைப் பொது அயனி விளைவால் (common ion effect) குறைக்கிறது.

NH_4OH போன்ற வீரியமற்ற காரத்தின் அளவறி கரைசலை மின் கடத்துத் திறனறிகலத்தில் எடுத்துக்கொண்டு ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைப் போன்ற வீரிய அமிலத்தை பியூரெட்டில் எடுத்துக் கொண்டு மின்கடத்தித் தரம் பார்த்தால்



$$NH_4OH + H^+ + Cl^- \rightarrow NH_4^+ + Cl^- + H_2O$$

என்னும் வினையில் NH_4^+ அயனியும் Cl^- அயனியும் கூடுவதால் நியம அளவு மின்கடத்துத்திறன் கூடும். முடிவுநிலைக்குப் பிறகு வேகமான H^+ அயனி அமோனியம் அயனியின் இடத்தைப் பிடித்துக்கொள்வதால் வரைகோடு மேலும் செங்குத்தாக மின் திறன் கூடுவதைக் காட்டும். இரு கோடுகளின் வெட்டுமிடம் முடிவு நிலையாகும்.

வீரியமற்ற காரமான NH_4OHஉடன் பியூரெட்டிலுள்ள வீரியமற்ற அமிலமான அசெடிக் அமிலத்தை மின்கடத்தித் தரம் பார்த்தால் முதலில் அமோனியம் அசெடேட்டு தோன்றுகிறது. அது ஒரு உப்பாகையால் அதன் மின்கடத்துத்திறன் அமோனியாவை விட மிகுந்ததாகும். ஆகையால் முதலில் நியம அளவு மின்கடத்துத்திறன் மிகுந்ததாகும். முடிவு நிலைக்குப்பிறகு அசெடிக் அமிலத்தின் மின் கடத்துத்திறன் குறைவானதால் கிடைமட்டமான வரைகோடு கிடைக்கும். இரண்டு வரைகோடுகளின் வெட்டுப்புள்ளி முடிவு நிலையாகும்.

வீரிய அமிலமும் வீரியமற்ற அமிலமும் சேர்ந்த கலவையாகவோ அல்லது பல்காரத்துவ(polybasic)அமிலமாகவோ இருந்தால் அதை மின்கடத்துத் திறனறி கலத்தில் எடுத்துக்கொண்டு வீரிய காரத்தின் (NaOH) அளவறி கரைசலை (standard solution) பியூரெட்டில் எடுத்துக்கொள்வது நல்லது. மின்கடத்தித் தரம் பார்க்கும்பொழுது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடைச் சேர்க்கச் சேர்க்க அமிலத்தின் H^+ அயனி நீராக நீக்கப்பட்டு அதன் இடத்தில் Na^+ அயனி வருகிறது. Na^+அயனியின் கடத்துத்திறன் H^+ அயனியின் கடத்துத்திறனை விடக் குறைவு. ஆகையால் முதலில் நியம அளவு மின்கடத்துத் திறன் குறையும். அயனியாதலில் மாற்றமேற்படும் பொழுது வரை கோட்டில் ஒரு திருப்பம் இருக்கும். எல்லா அமிலங்களும் நடுநிலையாக்கப்பட்ட பிறகு வரைகோடு மேல்நோக்கிச் செல்லும்.

கீழ்ப்படிவு வினைகளுக்கும் (Precipitation reactions) மின் கடத்தித் தரம்பார்த்தல் முறையைப் பயன்படுத்தலாம். சோடியம் குளோரைடுக் கரைசலை மின்கடத்தித் திறனறிகலத்தில் எடுத்துக் கொண்டு பியூரெட்டில் அளவறி சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு இவ்விரண்டையும் சேர்த்து மின்கடத்தித் தரம் பார்க்கலாம். கரைசலிலுள்ள NaCl சில்வர் நைட்ரேட் கரைசலுடன் வினைபுரிந்து AgCl வீழ்படிவாக மாறிவிடுகிறது.



$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow NaNO_3$$

அயனியின் இடத்திற்கு NO_3^-அயனி வருகிறது. இவ்விரண்டிற்கும் கடத்துத்திறனில் பெரிதும் வேறுபாடு இல்லையாதலால் ஒரு கிடைமட்டக்கோடு கிடைக்கப்பெறும். முடிவுநிலைக்குப் பிறகு Ag^+ அயனியும் NO_3^-அயனியும் கூடுவதால் நியம அளவு மின்கடத்துத் திறன்கூடும். இதை வரைபடத்தில் கோடிட்டு இரண்டுகோடுகள் வெட்டுமிடம் முடிவுநிலையெனக் கொள்ளலாம்.

மின்கடத்தித் தரம்பார்த்தல் முறையை ஆக்சிஜன் ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகளிலும் பயன்படுத்தலாம்.

குறிப்பு:— (1) மின்கடத்தித் தரம் பார்க்கும்பொழுது மின் கலக்கியை (electrical stirrer) பயன்படுத்தவேண்டும்.

(2) நீர்த்தலைக் குறைக்கப் பியூரெட்டிலுள்ள கரைசலின் அடர்வு கலத்திலுள்ளதைவிட 4, 5 தடவையாவது கூடியிருக்க வேண்டும்.

(4) வீரியமற்ற அமிலத்தின் காரத்துவம் (Basicity) – ஆஸ்டுவால்டு முறை :

முதலில் வீரியமற்ற அமிலத்தின் சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் உப்பை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். $\frac{N}{32}$, $\frac{N}{1024}$ என்னும் இரு அடர்வுகளில் இந்த உப்பின் சமான எடை மின் கடத்துத்திறனைக் கண்டுபிடிக்கவேண்டும்.

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 10.8\ b$$

'b' என்பது அமிலத்தின் காரத்துவம்

(5) நீரால் பகுப்பு மாறிலியைக் ((Hydrolytic constant) கண்டுபிடித்தல்

(6) நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தை அறிதல்

(7) வேதிவினைகளின் வேகத்தை அறிதல்

(8) மின்கடத்திப் பகுப்பாய்வு நடத்தல் (Conductometric analysis) அணைவு சேர்மம் தோன்றலை அறிதல்

பொது அயனி விளைவு (Common ion effect)

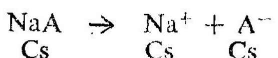
ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் அதன் அயனி ஒன்றைத் தன்னிடத்தேயுள்ள சோடியம் குளோரைடு உப்பைச் சேர்த்தால் அமிலத்தின் அயனியாதல் வீதம் மாறுவதில்லை. ஆனால் வீரியமற்ற

அமிலமான அசெடிக் அமிலத்துடன் சோடியம் அசெடேட்டு உப்பைச் சேர்த்தால் பொது அயனி விளைவு ஏற்படுகிறது. இதைக் கீழே காண்க;



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad A\text{—அசெடேட்டு}$$

$$\frac{1-\alpha}{v} \qquad \alpha/v \qquad \alpha/v$$



$$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$$
$$Cs \qquad Cs \qquad Cs$$

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\frac{\alpha}{v}[\alpha/v + c_s]}{\frac{1-\alpha}{v}} = \frac{\frac{\alpha^2}{v^2} + \frac{\alpha}{v}c_s}{\frac{1-\alpha}{v}}$$

$\frac{\alpha^2}{v^2}$ மிகச் சிறியது ; $1-\alpha$ சற்றேறக்குறைய 1 ஆகும்.

$$K_{HA} = \frac{\alpha}{v}c_s \times v = \alpha\, c_s$$

$$\alpha = \frac{K_{HA}}{Cs}$$

வீரியமற்ற அமிலத்தின் அயனியாதல் விதம் சேர்க்கப்பட்ட உப்பின் அடர்வுக்கு எதிர்விகிதப் பொருத்தத்திலிருக்கும்.

நீரின் அயனிப் பெருக்கம் (Ionic product of water)

நீர் ஒரு குறையளவு அயனிப்பகுளி. அது சிறிதளவு ஹைட்ரஜன் அயனியாகவும் ஹைட்ராக்சில் அயனியாகவும் பிரிகிறது.



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$K = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} \qquad [H_2O] = \frac{1000}{18} \text{ கிராம் மோல்/லீட்டர்}$$

25°Cல் $[H^+] \times [OH^-]$ மட்டும் 1×10^{-14} க்குச் சமமெனக் கண்டுபிடித்திருக்கிறார்கள். இதுவே அயனிப்பெருக்கம் (K_w) எனப்படும்.

$$K = \frac{1 \times 10^{-14}}{\frac{1000}{18}} = \frac{K_w}{55{\cdot}55} \qquad \text{K-நீரின் அயனியாதல் மாறிலி}$$

அயனிப் பெருக்கத்தை (1) மின்கடத்துத்திறன் (Conductivity) முறையாலும் (2) மின்னியக்க விசை (Electromotive force) முறை

யாலும் (3) நீரால் பகுப்பு மாறிலி (Hydrolytic constant)யிலிருந்தும் (4) அங்கக வினைகளின் வேகத்தை வினைவேகமாற்றி (Catalyst)களான H^+ அயனி அல்லது OH^- அயனியால் மாற்றியும்—அறியலாம்.

(1) மின்கடத்துத்திறன் முறை :

நீரின் அயனியாதல் வீதம் $\alpha = \dfrac{\lambda_C}{\lambda_0}$

நீரின் நியம அளவு மின்கடத்துத்திறன் $= 5{\cdot}5 \times 10^{-8}$ r.o.

∴ நீரின் சமான எடை மின்கடத்துத்திறன் $(\lambda_C) = 5{\cdot}5 \times 10^{-8} \times 18$ r.o.

நீரின் 'வரம்புகடந்த நீர்த்தல் மின்கடத்துத்திறன்' (λ_0)

$$= l_0H^+ + l_0OH^- = 349{\cdot}8 + 198 = 547{\cdot}8 \text{ r.o.}$$

$$[H^+] = \frac{\alpha}{v} \qquad \alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0} = \frac{5{\cdot}5 \times 10^{-8} \times 18}{547{\cdot}8}$$

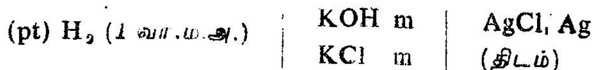
$$\frac{\alpha}{v} = \frac{5{\cdot}5 \times 10^{-8} \times 18}{547{\cdot}8} \times \frac{1000}{18} = 10^{-7} \text{ கி. அயனி/லீட்டர்}$$

v-ஒரு சமான எடை நீரைப் பெற்றுள்ள கன அளவு-லீட்டரில்

$$K_w = [H^+]\,[OH^-] = 1 \times 10^{-7} \times 1 \times 10^{-7} = 1 \times 10^{-14}$$

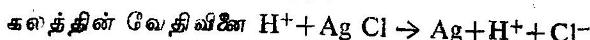
(2) மின்னியக்க விசை (மி.இ.வி.) முறை :

கீழேயுள்ள கலத்தைப் (cell) பயன்படுத்தி K_wவைப் பெறலாம். 25°Cல் இக் கலத்தின் மி.இ.வி. 1·0503 வோல்ட்



(pt) H_2 (1 வா.ம.அ.) | KOH m, KCl m | AgCl, Ag (திடம்)

வா.ம.அ. = வாயு மண்டல அழுத்தம்



கலத்தின் வேதிவினை $H^+ + Ag\,Cl \rightarrow Ag + H^+ + Cl^-$

E_0 மதிப்பு 0·2224 வோல்ட்

$$E = E_0 - \frac{RT}{nf}\, ln\, a_{H^+}\, a_{Cl^-} = E_0 - 0{\cdot}059 \log \frac{K_w}{a_{OH^-}} a\, Cl^- \quad 25°\text{Cல்}$$

$$1{\cdot}0503 = 0{\cdot}2224 - 0{\cdot}059 \log K_w$$

$a_{OH^-} = a_{Cl^-} = m$ $\quad K_w$வைச் சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

a-என்பது வினைவலிவு (activity)

≈ மோலார் அடர்வு

நீரால் பகுப்பு (Hydrolysis)

உப்புக் கரைசலில் உப்பானது நீருடன் வினைபுரிந்து H^+ அயனி அல்லது OH^- அயனியின் அடர்வைக் கூட்டினால் அவ்வினைக்கு 'நீரால் பகுப்பு' எனப்பெயர்.

வீரிய அமிலம் வீரிய காரத்துடன் வினைபுரிந்து நடுநிலையாக்கப்பட்டுக் கிடைத்த சோடியம் குளோரைடு போன்ற உப்பை நீரில் கரைத்தால் அயனியாகும். Na^+ அயனியும் Cl^- அயனியும் தோன்றும். ஆனால் H^+ அயனியின் அல்லது OH^- அயனியின் அடர்வில் மாற்றமிருக்கவில்லை. இதிலிருந்து Na Cl நீரால் பகுக்கப்படவில்லை எனத் தெரிகிறது.

ஆனால் அமிலமோ காரமோ வீரியமற்றிருந்து அவைகளின் நடுநிலையாதலால் (neutralisation) உண்டாகும் உப்பு (எ-டு. Na CN) நீரால் பகுக்கப்படுகிறது. வீரியமற்ற அமிலமும் வீரியமற்ற காரமும் நடுநிலையாதலால் உண்டாகும் உப்பு (எ-டு. CH_3 Coo NH_4) முழுவதுமாக நீரால் பகுக்கப்பட்டு அமிலமும் காரமும் திருப்பிக் கிடைக்கப் பெறுகின்றன.

வீரியமற்ற அமிலமும், வீரிய காரமும் சேர்ந்து பெற்ற உப்பு

இதற்கு எடுத்துக்காட்டு சோடியம் சயனைடாகும். இது நீரால் பகுக்கப்படுகிறது. நீரால் பகுப்பால் கரைசலில் OH^- அயனியின் அடர்வு கூடும்.



α-நீரால் பகுப்பு வீதம் $$CN^- + H_2O \overset{\alpha}{\rightleftharpoons} HCN + OH^- \quad -(1)$$

v-லீட்டர் அலகில் கனஅளவு சோடியம் அயனி மாற்றமுறாது $\frac{1-\alpha}{v}$ α/v α/v

நிறைதாக்கு விதியை இச் சமநிலைக்கு பயன்படுத்தலாம். இச் சமநிலை மாறிலிக்கு நீரால் பகுப்பு மாறிலி (K_h) எனப்பெயர்.

$$K_h = \frac{[HCN]\,[OH^-]}{[CN^-]} = \frac{\alpha/v \;\; \alpha/v}{\frac{1-\alpha}{v}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v} \quad -(2)$$

$(1-\alpha)$வை ஒன்றென எடுத்துக்கொண்டால்

$$\alpha = \sqrt{K_h\,v}$$

(2)ஆவது சமன்பாட்டை $\frac{K_w}{[H^+]\,[OH^-]}$ ஆல் பெருக்கினால்

$$K_p = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} \times \frac{K_W}{[H^+][OH^-]}$$

$K_w = [H^+]\,[OH^-]$

$$= \frac{[HCN]\,[K_w]}{[CN^-]\,[H^+]}$$

$$K_a = \frac{[CN^-]\,[H^+]}{[HCN]}$$

K_a—அமிலத்தின் அயனியாதல் மாறிலி $= \frac{K_w}{K_a}$

வீரியமுள்ள அமிலமும் வீரியமற்ற காரமும் சேர்ந்து பெற்ற உப்பு :

எடுத்துக்காட்டு : அமோனியம் குளோரைடில் (NH_4Cl) Cl^- அயனி நீர்ப்பகுப்புக்கு உட்படாது. NH_4^+ அயனி உட்படும்.



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

$$K_h = \frac{[NH_4OH]\,[H^+]}{[NH_4^+]}$$

$\frac{K_w}{[H^+]\,[OH^-]}$ ஆல் பெருக்கினால்

$$K_p = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} \times \frac{K_W}{[H^+][OH^-]}$$

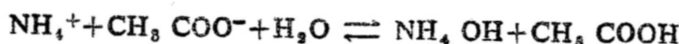
$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$= \frac{[NH_4OH]\,K_w}{[NH_4^+]\,[OH^-]}$$

K_b—காரத்தின் அயனியாதல் மாறிலி $= \frac{K_w}{K_b}$

வீரியமற்ற அமிலமும் வீரியமற்ற காரமும் சேர்ந்து பெற்ற உப்பு:

எடுத்துக்காட்டு: அமோனியம் அசெடேட்டு. இதில் NH_4^+ அயனியும் CH_3COO^- அயனியும் நீர்ப்பகுப்புக்கு உட்படுகின்றன.



$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + CH_3COOH$$

$$K_h = \frac{[NH_4OH]\,[CH_3COOH]}{[NH_4^+]\,[CH_3COO^-]}$$

$\frac{Kw}{[H^+]\,[OH^-]}$ ஆல் பெருக்கினால்

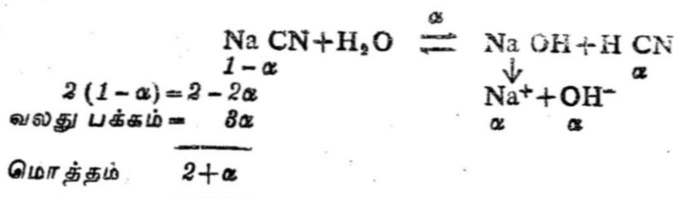
$$K_h = \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]\,[OH^-]}\;\frac{[CH_3COOH]\,Kw}{[CH_3COO^-]\,[H^+]}$$

$$= \frac{Kw}{K_a\,K_b}$$

நீரால் பகுப்பு விகிதத்தை அளந்தல் முறை (Measurement of degree of hydrolysis)

சிறப்பான முறைகள் ஐந்தாகும்: (அ) சவ்வூடு பரவல் அழுத்த (Osmotic pressure) முறை (ஆ) பங்கீட்டுக் குணகம் (Partition Coefficient) முறை (இ) மின்கடத்தல் (Conductivity) முறை (ஈ) மின்னியக்க விசை (electromotive force) முறை (உ) வினை வேகமாற்றி (Catalysis) முறை.

(அ) சவ்வூடு பரவல் அழுத்த முறை : நீரால் பகுப்பால் கரைசலிலுள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கை கூடுகிறது. Na CN உப்பை எடுத்துக்கொண்டால் நீரால் பகுப்பு இல்லாவிடில் அயனியாதலால் இரு அயனிகளாகப் பிரியும். நீரால் பகுப்பு விகிதத்தை 'α' என்று எடுத்துக்கொள்வோம்.



$$\underset{1-\alpha}{NaCN} + H_2O \overset{\alpha}{\rightleftharpoons} NaOH + \underset{\alpha}{HCN}$$

$NaOH \downarrow \; \underset{\alpha}{Na^+} + \underset{\alpha}{OH^-}$

$2(1-\alpha) = 2 - 2\alpha$

வலது பக்கம் = 3α

மொத்தம் $2+\alpha$

நீரால் பகுப்பால் உண்டான மொத்தத் துகள்கள் $2+\alpha$

$2 : 2+\alpha$ என்னும் விகிதத்தில் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் நீரால் பகுப்பால் கூடும்.

(ஆ) பங்கீட்டுக் குணக முறை : ஒரு கரைபொருளை ஒன்றுக்கொன்று கரையாத (immiscible) இரண்டு நீர்மங்களுடன் சேர்த்துக் குலுக்கினால் அக் கரைபொருள் இரண்டு நீர்மங்களாலும்

பங்கிடப்பட்டு ஒவ்வொன்றிலும் குறிப்பிட்ட அளவு கரையும். கரைபொருள் பங்கீட்டு விகிதத்தைப் 'பங்கீட்டுக் குணகம்' என்பர்.

குறித்த அளவு அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடை நீரிற் கரைத்தால் நீரால் பகுப்பு ஏற்பட்டு அனிலீனும் ஹைட்ரோ-குளோரிக் அமிலமும் கிடைக்கிறது. எடுத்துக்கொண்ட அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடின் அடர்வு 'c' எனக் கொள்வோம்.



$$C_6H_5NH_3^+ + H_2O \overset{\alpha}{\rightleftharpoons} C_6H_5NH_2 + H_3O^+$$

$C_6H_5NH_3Cl$—அனிலீன் ஹைட்ரோ-குளோரைடு

இக் கரைசலுடன் அதே அளவு பென்சீனைச்சேர்த்து நன்றாகக் குலுக்கி வெப்பநிலைக் காப்பானில் (Thermostat) வைத்து வெப்ப நிலையானது நிலைக்கு வந்தபிறகு பென்சீனிலுள்ள அனிலீன் அளவைத் தரம்பார்த்தல் முறையாற் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். இதை 'B' என்று கொள்வோம. இதற்கு முன்னமே அனிலீனின் பங்கீட்டுக் குணகம் பென்சீனுக்கும் நீருக்குமிடையே தனிச் சோதனை மூலம் கணக்கிடப்பட்டிருக்கிறது. இதை D' என்று கொண்டால் $\frac{B}{D}$ என்பது நீர் அடுக்கிலுள்ள தனி அனிலீனாகும். நீர் அடுக்கிலுள்ள ஹைட்ரோகுளோரிக் அமில அளவானது பென்சீன் அடுக்கிலும் நீர் அடுக்கிலுமுள்ள மொத்த அனிலீன் அளவுக்குச் சமமாகும் $\left(B+\frac{B}{D}\right)$

நீரால் பகுக்கப்படாத அனிலீன் ஹைட்ரோகுளோரைடின் அடர்வு $= C-\left(B+\frac{B}{D}\right)$

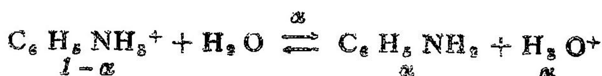
$$K_h = \frac{[C_6H_5NH_2]\,[H_3O^+]_{\text{நீரில}}}{[C_6H_5NH_3^+]_{\text{நீரில்}}} = \frac{\left(\frac{B}{D}\right)\left(B+\frac{B}{D}\right)}{C-\left(B+\frac{B}{D}\right)}$$

H_3O^+ அயனியின் அடர்வும் HCl அடர்வும் ஒன்றென எடுத்துக் கொள்ளப் படுகிறது.

$$25^\circ C\text{-ல் } \frac{M}{32} \text{ நீர்த்தலில் } K_h = 3\times10^{-5}$$

குறிப்பு:—எல்லா அடர்வையும் கிராம் மோல்/லீட்டர் அலகில் உணர்த்தவேண்டும்.

(இ) மின்கடத்தல் முறை: அனிலீன் ஹைட்ரோகுளோரைடின் நீரால் பகுப்பில் அனிலீனும் ஹைட்ரோ-குளோரிக் அமிலமும் கிடைக்கிறது. அனிலீன் ஒரு அரிதில் கடத்தி. ஆகையால் மின் கடத்துத் திறன் நீர்ப்பகுப்பாற் கிடைத்த ஹைட்ரோ-குளோரிக் அமிலத்தையும் நீரால் பகுக்கப்படாமலிருக்கும் அனிலீன் ஹைட்ரோ-குளோரைடையும் சார்ந்ததாகும்.



$$C_6H_5NH_3^+ + H_2O \underset{}{\overset{\alpha}{\rightleftharpoons}} C_6H_5NH_2 + H_3O^+$$
$$\quad 1-\alpha \qquad\qquad\qquad\qquad \alpha \qquad\quad \alpha$$

α—நீரால் பகுப்பு வீதம்

λ—சமான எடை கடத்துத்திறன்

$[H_3O^+] = [HCl]$ $\lambda_{மொத்தம்} = \lambda_{நீரால் பகுக்கப்படாத அனிலீன் ஹைட்ரோகுளோரைடு} \times (1-\alpha) + \alpha\, \lambda_{Hcl}$

நீ.ப.அ = நீரால் பகுக்கப்படாத அனிலீன் ஹைட்ரோகுளோரைடு

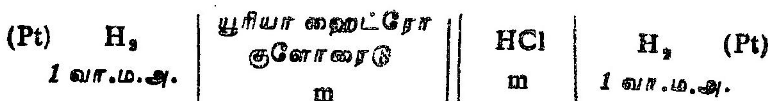
$= \lambda_{நீ.ப.அ} - \lambda_{நீ.ப.அ}\, \alpha + \alpha\, \lambda_{Hcl}$

$= \lambda_{நீ.ப.அ} + \alpha (\lambda_{Hcl} - \lambda_{நீ.ப.அ})$

$$\alpha = \frac{\lambda_{மொத்தம்} - \lambda_{நீ.ப.அ}}{\lambda_{Hcl} - \lambda_{நீ.ப.அ}}$$

α சிறியதாக விருந்தால் λவை λ_0 எனக் கொள்ளலாம்.

(ஈ) மின்னியக்க விசைமுறை: யூரியா ஹைட்ரோக்-குளோரைடு போன்ற உப்புக்கள் நீராற் பகுக்கப்பட்டு ஹைட்ரோ-குளோரிக் அமிலத்தைக் கொடுத்துக் கரைசலில் H^+ அயனியின் அடர்வை உயர்த்துகின்றன. கீழே கொடுக்கப்பட்ட கலத்தால் H^+ அயனியின் அடர்வைக் கணக்கிட்டு 'α'வைக் கிடைக்கப் பெறலாம். HCl முழுமையாக அயனியாகிறது என்று கொள்ள வேண்டும்.



(Pt) H_2 1 வா.ம.அ.	யூரியா ஹைட்ரோ குளோரைடு m	HCl m	H_2 (Pt) 1 வா.ம.அ.

உப்பின் அடர்வும் Hcl அடர்வும் 'm' ஆக வைக்கப்பட்டுள்ளது. மின்னியக்க விசை $[H^+]$ அயனியின் அடர்வைச் சார்ந்தது.

$$E = \frac{RT}{nf} \ln \frac{m_{Hcl}}{[H^+]_{நீ.யூ.}}$$

நீ.யூ. = நீரால் பகுத்த யூரியா ஹைட்ரோ-குளோரைடு $\quad \dfrac{[H^+]_{நீ.யூ.}}{m} = \alpha$

$$\therefore E = \frac{RT}{nf} \ ln \ \frac{1}{\alpha} \ ; \ 25°C\text{-ல் } E = -0{\cdot}059 \log \alpha$$

இந்தச் சமன்பாட்டிற்கு உப்பின் அமிலமாவது காரமாவது வீரிய முள்ளதாக விருக்கவேண்டும்.

(உ) வினைவேகமாற்றி முறை: அமிலங்களைச் சர்க்கரை மாற்றத்திற்கும் (Inversion of cane sugar) எஸ்டரை நீராற் பகுப்பதற்கும் வினைவேகமாற்றியாகப் பயன்படுத்தலாம். இதற்குப் பொறுப்பானது அமிலத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனிதான். அமிலத்திற்குமாறாக யூரியா ஹைட்ரோக்குளோரைடு (urea hydrochloride) போன்ற உப்புக்களை நீரிற் கரைசலாக்கிப் பயன்படுத்தினால் நீராற் பகுப்பால் உப்பிலிருந்து வரும் HCl அமிலம் வினைவேகமாற்றியாகப் பயன்படுகிறது.

முதலில் $\frac{N}{10}$ HCl-ஐப் பயன்படுத்திச் சர்க்கரை மாற்றத்தின் நியம வினைவேகம் (k_1) கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. பிறகு $\frac{N}{10}$ யூரியா ஹைட்ரோக்-குளோரைடுக் கரைசலைப் பயன்படுத்தி அதே அடர்வு சர்க்கரைக் கரைசலைக் கலந்து சர்க்கரைமாற்றத்தின் நியம வினைவேகம் (k_2) கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது.

$$\frac{N}{10} \text{ கரைசலில் யூரியா ஹைட்ரோக்-குளோரைடுவின் நீரால் பகுப்பு வீதம் '}\alpha\text{'} = \frac{k_2}{k_1}$$

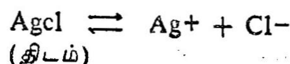
கரைதிறன் பெருக்கம் (Solubility product)

குறையளவில் கரையும் AgCl போன்ற மின்பகுபொருளைக் கொண்ட தெவிட்டிய கரைசலைக் கரையாத திடப்பொருளுடன் சேர்த்துவைத்துக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் விளக்கலாம்.—



கரையாதது (திடம்) கரைந்தது

கரைந்த AgClயாவும் அயனியாகத்தான் இருக்கும். ஆகையால் மேலுள்ள சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.



$$Ks = \frac{[Ag+] \ [Cl-]}{[AgCl]}$$

திட AgCl ன் அடர்வை ஒன்றெனக் கொண்டால்

$$K_s = [Ag^+]\ [Cl^-]$$

K_s என்பது ஒரு மாறிலி. இதைக் 'கரை திறன் பெருக்கம்' என அழைப்பது வழக்கம். கரைதிறன் பெருக்கம் என்பது தெவிட்டிய கரைசலின் (Saturated solution) அயனிப் பெருக்கமாகும். குறையளவில் கரையும் உப்பின் 'கரைதிறன் பெருக்கம்' வேதியியலிலும் பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

சில்வர் குரோமேட்டும் ஒரு குறையளவிற் கரையும் உப்பாகும்.



$$Ag_2\,CrO_4\ (\text{திடம்}) \rightleftharpoons 2\,Ag^+ + CrO_4^{--}$$

$$K_s = [Ag^+]^2\ [CrO_4^{--}]$$

கரைந்திருக்கும் உப்பின் மோலாரிடி 'm' என்றால்

$$K_s = [2m]^2\ [m] = 4m^3$$

கணக்கு

சில்வர் குரோமேட்டின் கரைதிறன் 1.2×10^{-4} மோல்/லீட்டர் அதை கரைதிறன் பெருக்கம் யாது?

மேலே உள்ளபடி

$$K_s = 4m^3 = 4 \times (1.2 \times 10^{-4})^3 = 6.9 \times 10^{-12}$$

கணக்கு

பேரியம் சல்பேட்டின் கரைதிறன் பெருக்கம் 30°Cல் 1.1×10^{-10} என்றால் அதன் கரைதிறன் யாது?

$$K_S = [Ba^{++}]\ [SO_4^{--}] = 1.1 \times 10^{-10}$$

கரைதிறன் $= \sqrt{K_S} = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} = 1.05 \times 10^{-5}$ மோல்/லீட்டர்

சில்வர் நைட்ரேட்டு தரம்பார்த்தலில் (Silver nitrate titration) **குரோமேட்டு நிறங்காட்டி**:—சோடியம் குளோரைடுக் கரைசலைக் கூம்புக் குடுவையில் எடுத்துக்கொண்டு பியூரெட்டில் அளவறி சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு பொட்டாசியம் குரோமேட்டு நிறங்காட்டியைப் பயன்படுத்தித் தரம்பார்த்தால் குளோரைடுயாவும் AgCl ஆக மாறியபிறகு $Ag\,NO_3$ கரைசல் குரோமேட்டுடன் வினைபுரிந்து சிவப்புநிறமான சில்வர் குரோ

மேட்டு வீழ்படிவைத் தருகிறது. அதேயளவு சில்வர் அயனிக்கு AgClவின் கரைதிறன் பெருக்கம், Ag_2CrO_4 கரைதிறன் பெருக்கத்தைவிடக் குறைவாகவிருப்பதே இதற்குக் காரணம்:

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.2\times10^{-10}$$

$$[Ag^+]^2[Cl^-]^2 = 1.44\times10^{-20} \quad —(1)$$

$$[Ag^+]^2[CrO_4^{--}] = 9\times10^{-12} \quad —(2)$$

$$\frac{(1)}{(2)} = \frac{[Ag^+]^2[Cl^-]^2}{[Ag^+]^2[CrO_4^{--}]} = \frac{[Cl^-]^2}{[CrO_4^{--}]} = \frac{1.44\times10^{-20}}{9\times10^{12}} = 16\times10^{-10}$$

$$[Cl^-]^2 = 16\times10^{-10}[CrO_4^{--}]$$

$$[Cl^-] = 4\times10^{-5}\sqrt{[CrO_4^{--}]}$$

முதலாவதாக சில்வர் குரோமேட்டுக் கீழ்படிவு தோன்றும்பொழுது $[Cl^-]$ மேலேகண்ட விகிதத்தில் இருக்கும். சிறங்காட்டியைக் குறைந்த அளவில் சேர்க்கவேண்டுமென்பது வெளிப்படை.

கரைதிறன் பெருக்கமும் பண்பறிமுறையும் (Qualitative analysis) (அ) **சல்ஃபைடுகள்:**—சல்பைடுகளை வீழ்படிவு ஆக்குவதற்குக் H_2S கரைசல் பயன்படுத்தப்படுகிறது. H_2S ஒரு குறையளவு அயனிபகுளியாகும்.

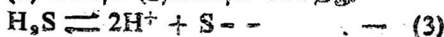


$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \quad —(1) \quad K_1 = 9.1\times10^{-8}$$



$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{--} \quad —(2) \quad K_2 = 1.2\times10^{-15}$$

(1) யையும் (2)டையும் சேர்த்து



$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{--} \quad —(3)$$

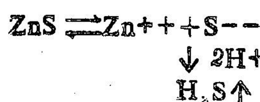
$$K = \frac{[H^+]^2[S^{--}]}{[H_2S]} = 1.1\times10^{-22}$$

அயனிப் பெருக்கம் உப்பின் கரைதிறன் பெருக்கத்திற்கும் மிகுந்ததாகவிருக்கும்போதுதான் உப்பு வீழ்படிவாகும். மேலேயுள்ள (3) ஆவது சமன்பாட்டின்படி H+ அயனியின் அடர்வைக் கூட்டினால் பின்னேக்கு வினையால் S^{--}அயனியின் அடர்வு குறையும், H_2Sன் அயனியாதல் வீதமும் குறையும்.

MnS, FeS, ZnS, CoS, NiS என்னும் சல்ஃபைடுகளின் 'கரைதிறன் பெருக்கம்' மிகுதியானது. அவைகளைக் கீழ்ப் படிவாக்க (precipitate) மிகுந்த சல்பர் அயனிகள் (S^{--}) வேண்டியிருக்கிறது. இவைகளைக் கீழ்ப் படிவாகாமல் தடுக்கவே இரண்டாவது தொகுதிக்குமுன் (II group) பண்பறிமுறையில் நீர்த்த ஹைட்ரோக் குளோரிக் அமிலம் சேர்க்கப்படுகிறது. இதற்கு மாறாக H_2S வாயுவை அமோனியா சேர்க்கப்பட்ட கரைசலூடே

செலுத்தினால் S-- அயனி மிக்க அளவில் விடுவிக்கப்பட்டு நான்காவது தொகுதி சல்பைடுகளான MnS, FeS, ZnS, COS, NiS முதலியவை வீழ்படிவாகக் கிடைக்கப் பெறுகின்றன. இரண்டாவது தொகுதித் தனிமங்கள் (Hg க்கு, Cu Cd, Pb, Sn, Bi, As Sb) கரைசலிலிருப்பின் அவைகளின் சல்பைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கம் குறைவாதலால் அவைகளும் சல்பைடுகளாகக் கீழ்படியும். அதனாலேதான் முதலில் இரண்டாவது தொகுதிச் சல்பைடுகளை நீக்கிவிட்டுப் பண்பறி முறையில் 4-ஆவது தொகுதிக்கு வருகிறோம்.

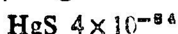
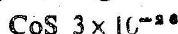
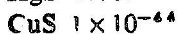
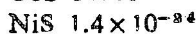
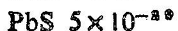
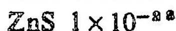
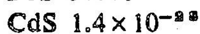
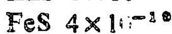
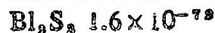
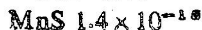
சல்பைடுகள் கரைதல்:—சல்பைடுகள் HCl போன்ற கனிம அமிலத்திற் கரைகின்றன. ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு HClலைச் சேர்த்தால் கூடுகிறது. இது S-- அயனியுடன் சேர்ந்து அயனியாகாத H_2S வாயுவாக வெளியேறுகிறது. CdS கரைவதற்கு அடர் ஹைட்ரோக்-குளோரிக் அமிலம் வேண்டும். ZnS கரைவதற்கு நீர்த்த ஹைட்ரோக் அமிலமே போதுமானது.



$$ZnS \rightleftharpoons Zn^{++} + S^{--}$$
$$\downarrow 2H^+$$
$$H_2S\uparrow$$

CuS, HgS என்னும் சல்ஃபைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கம் மிகமிகக் குறைவு. ஆகையால் கரைசலில் S-- அயனியின் அடர்வு மிகக்குறைவு. அடர் கனிம அமிலத்தில் H+ அயனியின் அடர்வு மிகுந்திருப்பினும் S-- அயனியுடன் சேர்ந்து H_2S ஐக்கொடுக்கக் கூடிய போதுமான அளவில் இல்லை. ஆகையால அவை அடர் HCl அமிலத்துடன் கரைவதில்லை. நீரில் MnS இன் கரைதிறன் பெருக்கம் மிகுதியானது. ஆகையால் [S--] மிகுதியாகும். அசெடிக் அமிலத்துலுள்ள [H+] அயனியின் அடர்வு குறைவாகவிருப்பினும் அதுவே S-- அயனியுடன் சேர்ந்து H_2S வாயுவாக வெளியேறப் போதுமானதாக விருக்கிறது. MnS அசெடிக் அமிலத்தில் கரைவதற்கு இதுவே காரணம்.

25°C ல் கரைதிறன் பெருக்கம்

இரண்டாம் தொகுதியில் வீழ்படிவாகும் சல்ஃபைடுகள்	நான்காம் தொகுதியில் வீழ்படிவாகும் சல்ஃபைடுகள்
 HgS 4×10^{-54}	 CoS 3×10^{-26}
 CuS 1×10^{-44}	 NiS 1.4×10^{-24}
 PbS 5×10^{-29}	 ZnS 1×10^{-22}
 CdS 1.4×10^{-28}	 FeS 4×10^{-19}
 Bi_2S_3 1.6×10^{-72}	 MnS 1.4×10^{-15}

ஹைட்ராக்சைடுகள் :—ஹைட்ராக்சைடுகளை வீழ்படிவாக்குவதற்குத் கரணியாக NH_4OH பயன்படுகிறது. இது கீழ்க் கண்டவாறு அயனியாதலால் OH^- அயனியைக் கொடுக்கிறது. NH_4OH ஒரு குறையளவு அயனிபகுளியாகும்.



$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

நடுநிலை (neutral)க் கரைசலில் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடைச் சேர்த்தால் கீழ்க்கண்ட ஹைட்ராக்சைடுகள் வீழ்படியும் :

$Ni(OH)_2$; $Zn(OH)_2$; $Mg(OH)_2$; $Ca(OH)_2$; $Fe(OH)_3$; $Al(OH)_3$; $Cr(OH)_3$.

அமோனியாவின் அயனியாதல் சமன்பாட்டின்படி NH_4^+ அயனியைக் கூட்டினால் பின்னோக்கி வினைசென்று $[OH^-]$ அயனியின் அடர்வு குறைந்து அயனியாதல் குறையும். இதற்காகவே NH_4Cl உப்புக்கரைசல் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடுக் கரைசலுடன் சேர்த்து மூன்றாவது தொகுதி (III group) வீழ்படிவு கரணியாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. Mn, Co, Ni, Zn, Mg, Ca தனிமங்களின் ஹைட்ராக்சைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கம் மிகுதியானபடியால் இவை இக்குறைந்த $[OH^-]$ அயனி அடர்வில் வீழ்படிவாவதில்லை. மிகவும் குறைந்த கரைதிறன் பெருக்கமுள்ள $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ என்பவைதாம் வீழ்படிவாகப்படிவனவாம்.

25°C-ல் ஹைட்ராக்சைடுகளின் கரைதிறன் பெருக்கம்

மூன்றாவது தொகுதி ஹைட்ராக்சைடுகள்		மூன்றாவது தொகுதியில் வீழ்படிவாகாமல் தடுக்கப்படும் ஹைட்ராக்சைடுகள்	
$Fe(OH)_3$	1×10^{-36}	$Zn(OH)_2$	1×10^{-17}
$Cr(OH)_3$	3×10^{-29}	$Co(OH)_2$	2×10^{-16}
$Al(OH)_3$	9×10^{-33}	$Mn(OH)_2$	1×10^{-14}
		$Ni(OH)_2$	1×10^{-14}
		$Mg(OH)_2$	6×10^{-12}
		$Ca(OH)_2$	8×10^{-6}

மின்னியக்கு விசை (Electromotive force)

மின்முனையழுத்தம் (Electrode potential) உலோகக் கம்பியை நீரில் அமிழ்த்தினால் நீருக்கும் உலோகக் கம்பிக்குமிடையே ஒரு மின்னழுத்த வேறுபாடு (Potential difference) தோன்றுகிறது இதுவே மின்முனையழுத்தமாகும்.

நெர்ன்ஸ்ட் (Nernst) என்பவர் இதைக் கீழ்க் கண்டவாறு அனுபவ முறையில் (empirical) விளக்கினார்: உலோகக் கம்பியை நீரில் அமுக்கியவுடன் உலோகத்தின் நேர்மின் அயனிகள் நீருக்குள் அனுப்பப்படுகின்றன. நேர்மின் அயனிகள் வெளிவரும் பொழுது அவைகளின் எலெக்ட்ரான்களைக் கம்பியுடனே விட்டு விடுகின்றன. இதனால் கம்பி எதிர்மின் முனையாகி விடுகிறது. சிறிது பொழுதில் சமநிலை ஏற்பட்டு விடுகிறது. உலோக அயனிகளை நீரினுள் அனுப்பும் திறனுக்கு 'மின்பகுளிக் கரைசலழுத்தம்' (Electrolytic solution pressure) என நெர்ன்ஸ்ட் பெயரிட்டார்.

சின்க் (Zn) உலோகக் கம்பியை $ZnSO_4$ கரைசலில் அமிழ்த்தினால் கரைசலானது சின்க் அயனியை உலோகக் கம்பிமேற் படிய வைக்கிறது. இது கரைசலின் அடர்வுக்கு நேர்விகிதத்திலிருக்கும். கரைசலின் அடர்வைச் சவ்வூடு பரவலழுத்தத்தால் (Osmotic pressure) அளக்கலாம். அதே வேளையில் மின்பகுளிக் கரைசலழுத்தத்திற்கு தகுந்தவாறு உலோகம் தனது நேர்மின் அயனியைக் கரைசலுக்குட் செலுத்தும். சின்க் உலோகத்திற்கு மின்பகுளிக் கரைசலழுத்தம் மிகக் கூடியது. கரைசலின் அடர்வு மிகுதியாக விருந்தாலும் தனது நேர்மின் அயனியை வெளியே அனுப்பிவிட்டு உலோகக் கம்பி எதிர்மின் முனையாக கிடந்து கொள்ளுகிறது.

காப்பர் அவ்வாறில்லை. அதன் மின்பகுளிக் கரைசலழுத்தம் சாதாரண மதிப்பையுடையது. அடர்வு குறைந்த காப்பர் சல்பேட்டுக் கரைசலில் அமிழ்த்திவைத்தால் அதன் நேர்மின் அயனியைக் கரைசலுக்குள் அனுப்பிவிட்டு எதிர்மின்முனையாகிவிடும். கரைசலின் அடர்வு மிகுதியாகவிருந்தால் அதன் சவ்வூடு பரவலழுத்தம் மின்பகுளிக் கரைசலழுத்தத்தைவிட மிகுந்ததாகிவிடும். அப்பொழுது நேர்மின் அயனி கரைசலிலிருந்து கம்பிமேற் படிந்து உலோகக் கம்பியை நேர்மின்முனையாக்கிவிடும்.



இது ஒரு மீள்வினை (reversible reaction) யாதலால் நிறைதாக்கு விதியையும் வெப்ப இயக்கவியலையும் பயன்படுத்தலாம்.

ஒற்றை மின்முனையழுத்தமும் (Single electrode potential) கரைசலின் அடர்வும்:

வான்ட் ஹாஃப் ஐசோதர்ம் சமன்பாட்டின்படி மேலேயுள்ள வினையின் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம் ΔF-ஐக் கீழேயுள்ள சமன்பாட்டினால் விளக்கலாம்.

$$\Delta F = \Delta F_o + RT\ ln\ \frac{[\text{வினைபொருள்}]}{[\text{வினைபடுபொருள்}]}$$

$\Delta F = -n f E$

n = இணைதிறன்

f—96494 கூலம்கள்

E—மின் முனையழுத்தம்

E_o—நியம மின்னழுத்தம்

ΔF_o—நியமக் கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம்

$$-n f E = -n f E_o + RT\ ln\ \frac{[M+]}{M}$$

n f-ஆல் வகுத்தால்

$$E = E_o - \frac{RT}{nf}\ ln \frac{[M^+]}{M}$$

$$\text{(standard potential)} = E_o - \frac{8.31 \times 298}{96494} \times 2.303\ log_{10} \frac{[M^+]}{M}\ 25°C\text{ல்}$$

$$= E_o - 0{\cdot}059\ log_{10} \frac{[M^+]}{M}$$

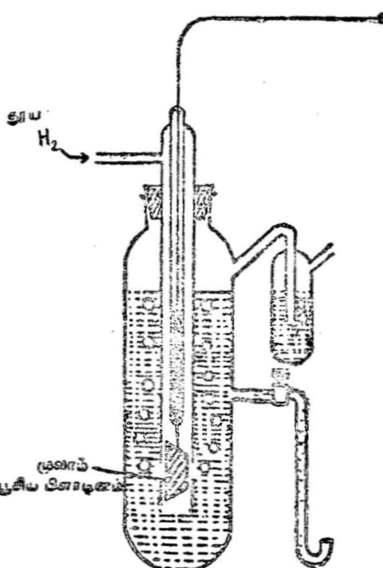
25°C-ல் நியம மின்னழுத்தம் (Standard potential)

			E_o வோல்ட்டில்
Li/Li^+	உலோகம்	$Li \rightleftharpoons Li^+ + e$	+3·0245
K/K^+	,,	$K \rightleftharpoons K^+ + e$	+2·9235
Na/Na^+	,,	$Na \rightleftharpoons Na^+ + e$	+2·7136
Zn/Zn^{++}	,,	$Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2\ e$	+0·7616
Fe/Fe^{++}	,,	$Fe \rightleftharpoons Fe^{++} + 2\ e$	+0·4405
Sn/Sn^{++}	,,	$Sn \rightleftharpoons Sn^{++} + 2\ e$	+0·1402
Pb/Pb^{++}	,,	$Pb \rightleftharpoons Pb^{++} + 2\ e$	+0·1262
$\frac{1}{2} H_2/H^+$	,,	$\frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons H^+ + e$	±0·0000
		வா.ம.அ	
$Ag/AgCl$ திடம் Cl^-	,,	$Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$ திடம் $+ e$	−0·2224
Hg/Hg_2Cl_2 திடம் Cl^-	,,	$2Hg + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2\ Cl_2$ திடம் $+ 2e$	−0·2802
Cu/Cu^{++}	,,	$Cu \rightleftharpoons Cu^{++} + 2\ e$	−0·3444

மேற்கோள் மின்முனைகள் (Reference electrodes)

ஒற்றை மின்முனையழுத்தத்தைத் (Single electrode potential) தனியாக அளக்க முடியாது. இரண்டு மின்முனைகளைச் சேர்த்தால் மட்டுமே மின்கலம் என்னும் அமைப்பு உண்டாகும், பிறகுதான் அதன் மின் இயக்க விசையை (மி. இ. வி.) அளக்கலாம். மின் கலத்தின் (cell) ஒரு மின்முனையின் அழுத்தம் தெரிந்திருந்தால் மொத்த மி. இ. வி.யிலிருந்து இதைக் கழித்து மற்ற முனையின் மின்னழுத்தத்தைப் பெறலாம். மின்னழுத்தம் முன்னமே தெரிந்திருந்தால் அந்த மின்முனை 'மேற்கோள் மின்முனை' என அழைக்கப்படுகிறது. குறிப்பிடத்தக்க மேற்கோள் மின்முனைகளாவன:

(1) நார்மல் ஹைட்ரஜன் மின்முனை (Normal hydrogen electrode) (2) காலோமெல் மின்முனை (Calomel electrode) —தெவிட்டிய—, நார்மல்—, டெசி நார்மல்—முதலியன (3) சில்வர்—சில்வர் குளோரைடு மின்முனை (Ag—AgCl electrode)



ஹைட்ரஜன் மின்முனை

படம் 12.11

(1) நார்மல் ஹைட்ரஜன் மின்முனை:- புதிதாகப் பிளாட்டினமூலாம் பூசப்பட்ட பிளாட்டினம் மின்முனையை ஒரு அலகு அடர்வு ஹைட்ரஜன் அயனிக் கரைசலில் அமுக்கி வைத்துத் தூய்மையான ஹைட்ரஜன் வாயுவை ஒரு வா.ம.அ.த்தில் அதன் மேற்படும்படிக் கரைசலின் வழியே செலுத்திக்கொண்டே இருக்க வேண்டும். இதுவே நார்மல் ஹைட்ரஜன் மின்முனை. இதன் மின்முனையழுத்தம் பூஜ்யமெனக் கொள்ளப்படுகிறது. படம் 12.11ஐப் பார்க்க.

(2) காலோமெல் மின்முனை :— இதுவே சோதனைச்சாலையில் பெரிதும் பயன்படுத்தப் படுவது. ஹைட்ரஜன் மின்முனையைவிட எளிதாகத் தயாரிக்கலாம்.

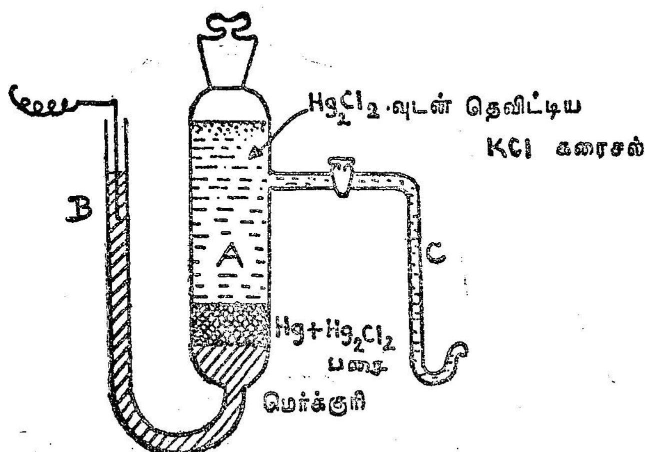
மின்முனையின் வேதிவினை :



$$2\,Hg\,(\text{நீர்மம்}) + 2\,Cl^- \rightleftharpoons Hg_2\,Cl_2\,(\text{திடம்}) + 2e$$

இந்த மின்முனையின் அழுத்தம் Cl^- அயனியின் அடர்வையொட்டி மாறும். ஆகையால் இதை Cl^- அயனியுடன் மீள்தன்மையுடையது (reversible with chloride ion) என்பர். Cl^- அயனியைக் கொடுக்க KCl கரைசல் பயன்படுத்தப்படுகிறது. KCl கரைசல் நார்மல் அடர்வுடையதாக விருப்பின் மின்முனை 'நார்மல் காலோமெல் மின்முனை' எனப்படும். தெவிட்டிய KCl கரைசலை மின்முனையில் வைத்திருந்தால் அந்த மின்முனை 'தெவிட்டிய காலோமெல்

மின்முனை' யாகும். KCl கரைசல் $\frac{N}{10}$ அடர்வு கொண்டதாக விருந்தால் அந்த மின்முனை 'டெசிநார்மல் காலோமெல் மின்முனை' யாகும்.



கலோமெல் மின் முனை

படம் 12.12

இம் மின்முனையில் 12-12 படத்திற் காட்டியபடி அடியில் மெர்க்குரி அதன்மேல் மெர்க்குரி—மெர்க்குரஸ் குளோரைடு (காலோமெல்) பசை, அதற்குமேல் காலோமெல்லுடன் தெவிட்டிய (saturated with calomel) குறித்த அடர்வுள்ள KCl கரைசல் வைக்கப்பட்டிருக்கிறது. KCl கரைசலின் அடர்வு குறையக் குறைய ஒற்றை மின்முனையழுத்தம் கூடுகிறது:

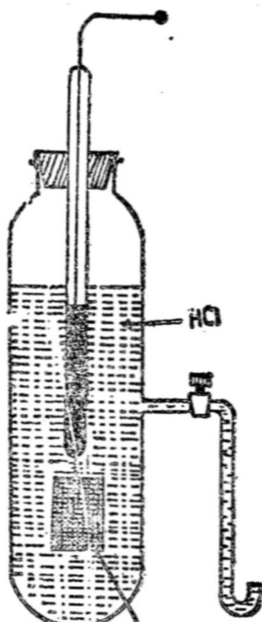
25°Cல்

தெவிட்டிய காலோமெல் மின்முனையின் மின்னழுத்தம்
—0.2414 வோல்ட்

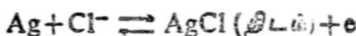
நார்மல் காலோமெல் மின்முனையின் மின்னழுத்சம்
—0.2801 வோல்ட்

டெசிநார்மல் காலோமெல் மின்முனையின் மின்னழுத்தம்
—0.3339 வோல்ட்

(3) சில்வர்—சில்வர் குளோரைடு மின்முனை —தூய சில்வர் கம்பி அல்லது சில்வர்த் தகட்டின்மேல் AgCl ஐ மின்முறையாற் படியவைத்து அலகு அடர்வுள்ள குளோரின் அயனிக் கரைசலில் அமுக்கி வைத்திருக்கவேண்டும். ஒளிபடாத இடத்திலிருப்பது நலம் இதன் ஒற்றைமின் முனையழுத்தம்—0.2224 வோல்ட்டாகும்.

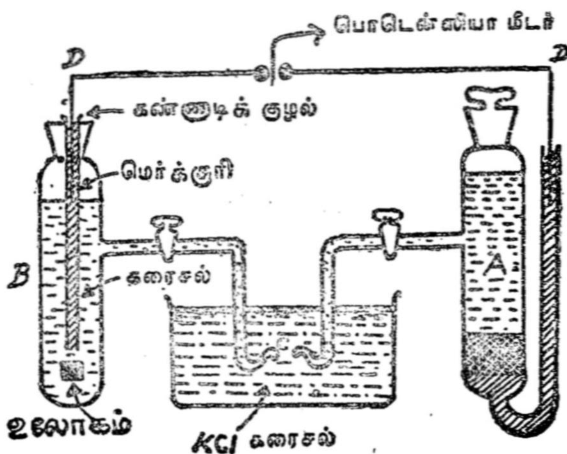


படம் 12·13



$$Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\,(\text{திடம்}) + e$$

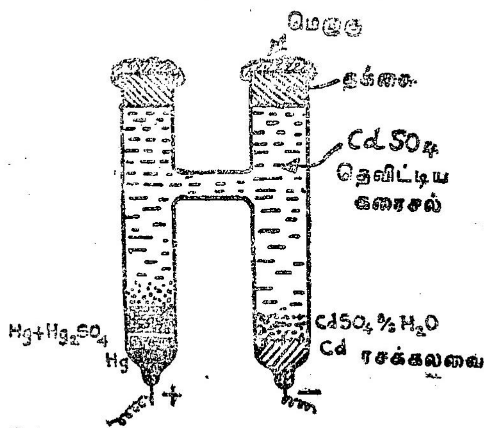
மீள்கலம் (Reversible cell) :—கொடுக்கப்பட்ட மின்முனையின் ஒற்றை மின்முனை அழுத்தத்தை அளக்க மேலே கூறிய மேற்கோள் மின்முனைகளில் ஏதாவது ஒன்றோடு இணைத்து மின்கலத்தை உருவாக்க வேண்டும். அதுபோன்ற மின்கலம் படம் 12-14ல் இருக்கிறது. மீளாத மின்கலமாக (irreversible cell) விருந்தால் வெப்ப இயக்கவியலைப்



மின்கலம்
படம் 12·14

பயன்படுத்தமுடியாது. வெப்ப இயக்க இயலே மேலே கூறப்பட்ட யாவற்றிற்கும் அடிப்படையாகும். 'மீள்கலம்' எனில் சிறிதளவு மின்னழுத்தத்தைச் சமநிலையிலிருந்து (equilibrium) மாற்றினாலும் கலத்தின் வேதிவினையின் திசைமாறும் என்பதாகும்.

௯. **நியம மின்கலம்** (Standard cell) :—ஒற்றை மின்முனையழுத்தத்தை அறிய மேற்கோள் மினமுனை வேண்டுமென்பதை மேலே பார்த்தோம். கலத்தை உருவாக்கிய பிறகு அதன் மி.இ.வி.யைத் துல்லியமாகக்கண்டறிய நியம மின்கலம் வேண்டும். இத்துடன் ஒப்பிட்டுப் பார்த்துத்தான் கலத்தின் மி.இ.வி. அளக்கமுடியும். அதுபோன்ற நியம மின்கலம்தான் வெஸ்டன் காட்மியம் மின்கலம் (Weston cadmium cell). அதன் மி.இ.வி. பல ஆண்டுகள் மாறாமல் இருக்கும். குறைந்த வெப்பநிலை குணகமுடையது; மீள் தன்மையுடையது. அதைப் 12-15 படத்திற் பார்க்க. இக் கலம் H—உருவ



தெவிட்டிய வெஸ்ட்டன் நியம மின்கலம்

படம் 12.15

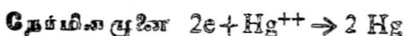
முடையது. குறை கரைதிறனுடைய கண்ணாடியாலானது. இரு நுனிகளின் அடியிலும் மின்முனைகள் உருகிப் பிளாட்டினம் இணைக்கப்பட்டுள்ளன.

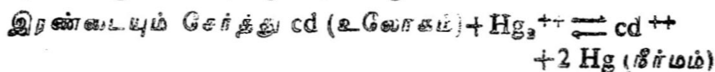
நேர்மின் முனையின் அடியில் தூய மெர்க்குரியும் அதன்மேல் மெர்க்குரி—மெர்குரஸ் சல்பேட்டுப் பசையும் மிதக்கின்றன. எதிர்மின்முனையில் 12·5—13·5 சதவீதம் நிறையுள்ள காட்மியம் இரசக்கலவையாக (amalgam) வைக்கப்பட்டுள்ளது. கலம் முழுவதும் தெவிட்டிய காட்மியம் சல்பேட்டுக் கரைசல் உள்ளது. அக்

கரைசலிற் சில காட்மியம் சல்பேட்டுப் படிகங்களும் வைக்கப் பட்டுள. மேன்முனைகள் இரண்டும் அரக்கால் மூடப்பட் டுள்ளன.

எதிர்மின்முனையில் காட்மியம் கரைகிறது. அப்பொழுது எலெக்ட்ரான் முனையால் எடுத்துக்கொள்ளப் படுகிறது. நேர் மின்முனையில் மெர்க்குரி அயனி நடுநிலையாக்கப்பட்டு Hg யாகப் படிகிறது. கலத்தில் வேதிவினை கீழ்வருமாறு:—


எதிர்மின்முனை $cd \rightarrow cd^{++} + 2e$

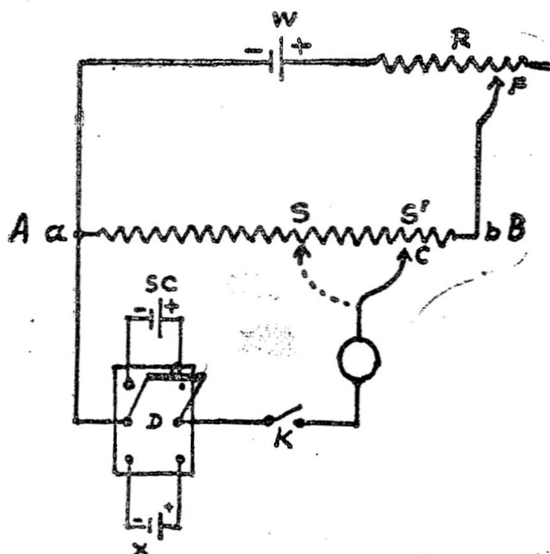

நேர்மின்முனை $2e + Hg^{++} \rightarrow 2\ Hg$


இரண்டையும் சேர்த்து cd (உலோகம்) $+ Hg_2^{++} \rightleftharpoons cd^{++}$
$+ 2\ Hg$ (நீர்மம்)

$20°C$ ல் கலத்தின் மி.இ.வி. = 1·0186 வோல்ட்

$1°C$ வெப்பநிலை கூடினால் 0·00004 வோல்ட் வீதம் குறைகிறது.

மின்கலத்தின் மி. இ. வி. யை அளத்தல் :—சாதாரணமாக மி.இ.வி.யை அளக்க வோல்ட்டு மீட்டர் பயன்படுத்தப்படுகிறது.



மின் அழுத்தமானி (பொடென்ஸியா மீடர்)

படம் 18.16

துல்லியமாக அளப்பதற்கு வோல்ட்டு மீட்டர் தகுந்ததன்று. ஏனெனில் அளக்கும்பொழுது மிகுந்த மின்னோட்டம் வேண்டிப்

படும். இதனால் கலத்தின் வேதிவினை கூடும். அடர்வு மாற்றம் ஏற்படும். இந்தச் சிக்கல்களைத் தடுக்கப் பாக்கன்டார்ஃப் (Poggendorff) சமப்படுத்து (balancing) முறை கையாளப்படுகிறது. இம் முறையில் மின்னோட்டத்திறன் (current) மிகக் குறைவு. இக் கருவிக்கு மின்னழுத்தமானி அல்லது போட்டன்சியாமீட்டர் (Potentiometer) என்று பெயர். 12-16 படத்தைப் பார்க்க.

'W' என்னும் பாட்டரியானது AB என்னும் ஒரே சீரான மின் தடையுள்ள கம்பிக்கு 'R' என்னும் மின்தடைமாற்றி (Rhcostat) வழியாக இணைக்கப்பட்டுள்ளது. S.C. என்பது நியமமின்கலம். X என்பது மி.இ.வி. தெரியாத மின்கலம். D என்னும் திசைமாற்றி (Commutator) யைப் பயன்படுத்தி முதலில் A க்கும் C க்கும் இடையில் S.C. இணைக்கப்பட்டுள்ளது. G என்னும் மின்னோட்டம் காட்டி (Galvanomeer) யால் பூஜ்யப்புள்ளி கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. பிறகு A க்கும C க்கும் இடையில் X ஐ இணைத்து அதே போலச் சமபபடுத்தற் புள்ளி (Balancing point) கண்டுபிடிக்கப் படுகிறது. முதல் நீளம் AS என்றும் இரண்டாவது நீளம் AS' என்றும் எடுத்துக்கொண்டால்

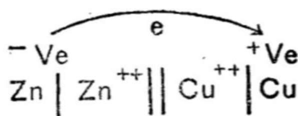
$$\frac{\text{S.C ன் மின்னியக்கவிசை}}{\text{X ன் மின்னியக்கவிசை}} = \frac{AS}{AS'}$$

Aயில் இணைக்கப்பட்டிருக்கும் W வின் மின்முனை எதிர்மின் முனையாகவிருப்பதால் S.C. அல்லது Xசின் எதிர்மின் முனைதான் A யுடன் இணைந்திருக்க வேண்டும். W ன் மி.இ.வி S.C. அல்லது X ன் மி.இ.வி.யைவிட மிகுந்ததாக விருக்கவேண்டும். மின்னோட்டம் காட்டி உணர்வு நுட்பம் (Sensitivity) மிகுந்துள்ளதாகவும் மின்னழுத்தமானி கூடிய மின்தடைச் சுற்றுக்களுடையதாகவு மிருத்தல் வேண்டும். 1×10^{-7} வோல்ட்டு வரையில் நுட்பமான கருவியால் அளக்கலாம்.

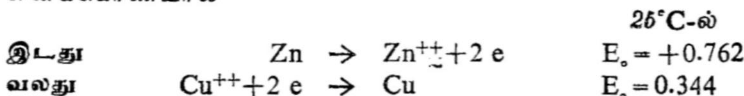
கலத்தில் வேதிவினை (Cell reaction) :

கலத்தின் வேதிவினையை இரு மின்முனைகளின் வினைகளாகப் பிரிக்கலாம். உலோகம் எலெக்ட்ரானைத் தன்னிடம் வைத்துக் கொண்டு கரைசலினுள் நேர்மின் அயனியை விடுவதற்கு ஆக்சிஜன் ஏற்றம் (oxidation) என்றுபெயர். இம் மின்முனையை இடது பக்கத்தில் எழுதுவது வழக்கம். எலெக்ட்ரான் உலோகத்திலிருந்து கம்பி வழியாக மறு முனைக்குச் சென்று அங்குள்ள நேர்மின் அயனியை நடுநிலையாக்குகிறது. இது ஆக்சிஜன் ஒடுக்கமாகும். இம் மின்முனை வலது பக்கம் எழுதப்படுகிறது. இரண்டு மின்முனை

களும் உப்புப் பாலத்தால் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. இதைச் செங்குத்தான இரட்டைக் கோட்டால் எழுதுகிறோம்.



கரைசல்களின் அடர்வை அலகு அடர்வு (unit concentration) எனக்கொண்டால்

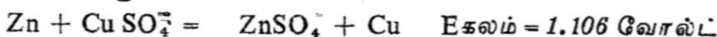


			25°C-ல்
இடது	$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$		$E_{\circ} = +0.762$
வலது	$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$		$E_{\circ} = 0.344$

கலத்தின் வினை



$$Zn + Cu^{++} = Cu + Zn^{++}$$



$$Zn + Cu\,SO_4^{=} = ZnSO_4 + Cu \quad E_{கலம்} = 1.106 \text{ வோல்ட்}$$

குறிப்பு:—மி.இ.வி. நேர் குறியுடையதாக விருப்பின் $\Delta F = -nfE$ என்னும் சமன்பாட்டின்படி ΔF எதிர்குறி (− ve)யுடையதாகும். வினை தானே இயங்கக் கூடியதெனப் பொருள்படும்.

செறிவு மின்கலங்கள் (Concentration cells)

அதே உலோகத்தாலான இரண்டு கம்பிகளை வெவ்வேறு அடர்வுள்ள அதன் கரைசல்களிற் செருகிவைத்து இரண்டு மின் முனைகளையும் உப்புப் பாலத்தால் (Salt bridge) சேர்த்து வைத்தால் மி.இ.வி.யைக் கொடுக்கும். இதை 'அடர்வுக் கலம்' என்பர். இரண்டு கரைசல்களும் ஒரே அடர்வுள்ளதாக விருப்பின் மி.இ.வி. இருக்காது.



மி. இ. வி. (e. m. f.) $E = E_{\circ} - \frac{RT}{nf} \ln \frac{C_2}{C_1}$

உலோகம் ஒன்றாக விருப்பதால் $E_{\circ} = O$

$$E = -\frac{RT}{nf} \ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{RT}{nf} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

C_1—அடர்வு மிக்கது

அடர்வுமிக்க கரைசலில் அமிழ்ந்திருக்கும் உலோகக் கம்பி நேர்மின் முனையாகும். இரண்டு கரைசல்களும் ஒரே அடர்வைப் பெற முயற்சிப்பதால் மி. இ. வி. தோன்றுகிறது.

கரைசலின் அடர்வை ஒன்றுபோல வைத்துக்கொண்டு உலோகக் கம்பியின் அடர்வை இரசக் கலவையால் மாற்றலாம். இரசக் கலவையில் மிகுந்த உலோகத்தைப் பெற்றிருக்கும் மின் முனை எதிர்மின் முனையாகும். ஏனெனில் அதுவே எலெக்ட்ரானைத் தன்னிடம் வைத்துக்கொண்டு மிகுதியான நேர்மின் அயனிகளை வெளிவிடும் தன்மையது.

ஒரே அடர்வுள்ள இரு ஹைட்ரஜன் அயனிக் கரைசல்களை எடுத்துக்கொண்டு இரண்டிலும் ஹைட்ரஜன் மின்முனையைச் செருகி ஒவ்வொன்றின் வழியே பாய்ச்சும் ஹைட்ரஜன் வாயுவின் அழுத்தத்தையும் மாறுபடச்செய்து இரண்டு மின்முனைகளையும் உப்புப் பாலத்தாற் சேர்ப்பின் கலம் அடர்வு கலமாக மாறி மி.இ.வி.யைக் கொடுக்கும். மிகுந்த H_2 அழுத்தமுள்ள மின்முனை எதிர்மின் முனையாகும்.

நீர்மச் சந்திப்பு மின்னழுத்தம் (Liquid Junction Potential) :

இரண்டு வேறுபட்ட அடர்வையுடைய கரைசல்களைச் சந்திக்கச் செய்தால் அடர்வுக் கரைசலின் அயனிகள் நீர்த்த கரைசலுக்குள் நுழையும். இரு ஹைட்ரோக் குளோரிக் அமிலக் கரைசல்களை எடுத்துக்கொண்டால் ஹைட்ரஜன் அயனியும் குளோரின் அயனியும் நீர்த்த கரைசலுக்குள் ஊடுருவும். ஹைட்ரஜன் அயனி வேகமுடையது. ஆகையாற் குறிப்பிட்ட வேளைக்குள் நீர்த்த அமிலத்தில் ஹைட்ரஜன் அயனி மிகுந்ததாகவும் அடர் அமிலத்தில் குளோரின் அயனி கூடிய எண்ணிக்கையிலும் காணப்படும். சிறிது நேரம் கடந்து ஒரு சமநிலை ஏற்படும். அப்பொழுது நீர்த்த அமிலம் நேர்மின் தன்மையதாகவும் அடர்வு அமிலம் எதிர்மின் தன்மையதாகவுமிருக்கும்.

எடுத்துக்கொண்ட இரு கரைசல்கள் காரக் கரைசலான NaOH ஆகவிருந்தால் OH^- அயனி மிக்க வேகமுடையதாகையால் சமநிலை ஏற்பட்ட பிறகு நீர்த்த காரக் கரைசல் எதிர்மின் தன்மையுடையதாகவும் அடர் காரக் கரைசல் நேர்மின் தன்மையதாகவுமிருக்கும்.

கரைசலின் இரு அயனிகளும் ஒரே வேகமுடையதாகவிருப்பின் 'நீர்மச் சந்திப்பு மின்னழுத்தம்' பூஜ்யமாகும். KCl கரை

சலில் K^+ அயனியும் Cl^- அயனியும் ஒரே திசைவேக (velocity) முடையவை. ஆகையாலேதான் அதன் தெவிட்டிய கரைசல் அல்லது நார்மல் கரைசலே உப்புப் பாலமாகப் பயன்படுத்தினுல் அயனிகளின் ஊடுருவல் குறைக்கப்படுகிறது. அது எவ்வாறு குறைகிறது என்பதை இதுவரை அறிந்தபாடில்லே.

நீர்மச் சந்திப்பு மின்னழுத்தமுள்ள மின்கலத்தை 'மின் பெயர்ச்சியுள்ள மின்கலம்' (Cell with transference) என்று அழைப்பது வழக்கம்.

பொதுவாக எதிர்மின் அயனி, நேர்மின் அயனியைவிட மிக்க வேகமுடையதாக விருக்கும். கீழுள்ள அனுபவமுறையான (empirical) சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி நீர்மச் சந்திப்பு மின்னழுத்தத்தைக் கணக்கிடலாம்.

நீர்மச் சந்திப்பு மின்னழுத்தம் $E_J = \frac{v-u}{v+u} \frac{RT}{nf} \ln \frac{C_1}{C_2}$

இரு கரைசல்களும் ஒரே அடர்வைக் கொண்டுள்ளதாகவிருந்து ஓர் அயனி இரு கரைசலுக்கும் பொதுவாகவிருந்தால்

$E_J = \frac{RT}{nf} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ λ_1 λ_2 என்பவை இரு மின் பகுளிகளின் முறையான சமான எடை மின்திறனாகும்.

v—எதிர்மின் அயனியின் திசைவேகம்

u—நேர்மின் அயனியின் திசைவேகம்

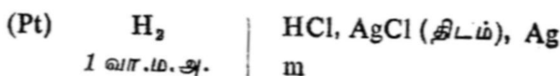
C_1—அடர்வுக் கரைசலின் அடர்வு

C_2—நீர்த்த கரைசலின் அடர்வு

மின் பெயர்ச்சியற்ற மின்கலம் (Cell without transference) :

சாதாரண மின்கலங்கள் யாவும் மின் பெயர்ச்சியுள்ள மின் கலங்களேயாகும். மின்பெயர்ச்சியைக் குறைப்பதற்குப் பொட்டாசியம் குளோரைடு அல்லது அமோனியம் நைட்ரேட்டின் தெவிட்டிய கரைசலே உப்புப் பாலமாக பயன்படுத்துகிறார்கள். இதனுல் மின் பெயர்ச்சியை அடியோடு நீக்க முடியாது.

மின்பெயர்ச்சியற்ற மின்கலமும் உண்டு. இது வினைவலிவு எண் (activity coefficient) போன்ற நுல்லிய அளவைகளை அளக்கப் பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டு.



(Pt) H_2 1 வா.ம.அ. | HCl, AgCl (திடம்), Ag m

கலத்தின் வேதிவினை :



$$\frac{1}{2} H_2 + AgCl\ (\text{திடம்}) \rightarrow H^+ + Cl^- + Ag\ (\text{திடம்})$$

கலத்தின் மி.இ.வி. (e. m. f.) $= E_o - \frac{RT}{nf} \ln a_{H^+} a_{Cl^-}$

25^oC-ல் மி. இ. வி. $= E_o - 0{\cdot}059 \log_{10} r^2 m^2$

$E_o = 0{\cdot}2224$ வோல்ட்டு

a—வினைவலிவு (activity)

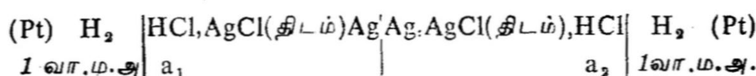
m—மோலாரிடி

r—HCl-ன் வினைவலிவு எண் (activity coefficient)

$r\ m = H^+$ன் வினைவலிவு $= cl^-$ன் வினைவலிவு

$r^2\ m^2$—HCl-ன் வினைவலிவு

மின்பெயர்ச்சியற்ற செறிவுக் கலம் (Concentration cell without transference) :

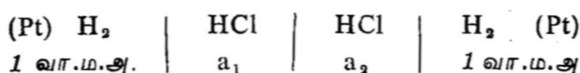


(Pt) H_2 | HCl, AgCl(திடம்)Ag | Ag, AgCl(திடம்), HCl | H_2 (Pt)
1 வா.ம.அ | a_1 | | a_2 | 1வா.ம.அ.

Ag/Ag என்பவை உலோகப் பிணைப்பாற் பிணைக்கப்பட்டிருக்கும்.

இச் செறிவுக் கலத்தின் மி.இ.வி. $E = 2\frac{RT}{nf} \ln \frac{a_1}{a_2}$

இதையே மின்பெயர்ச்சியுள்ளதாக மாற்றவேண்டுமானால் கீழ்க் கண்டவாறு அமைக்க வேண்டும்:



(Pt) H_2 | HCl | HCl | H_2 (Pt)
1 வா.ம.அ. | a_1 | a_2 | 1 வா.ம.அ

மி.இ.வி. 'E_t' $= \frac{RT}{nf} \ln \frac{a_1}{a_2} + \underbrace{\frac{v-u}{v+u} \frac{RT}{nf} \ln \frac{a_1}{a_2}}$

நீர்மச் சந்திப்பு மின்னழுத்தம்

$$= \left(1 + \frac{v-u}{v+u}\right) \frac{RT}{nf} \ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{2v}{u+v} \frac{RT}{nf} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$\frac{E_t}{E} = \frac{v}{u+v}$ = எதிர்மின் அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்

கணக்கு: *0·1 மோலார் சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசல் 0·001 மோலார் $Ag\ NO_3$ கரைசலுடன் வைக்கப்பட்டிருந்தால் 25°Cல் அதன் நீர்மச் சந்திப்பு மின்னழுத்தம் யாது? No_3^- அயனியின் திசை வேகம் = 0·00074 செ.மீ/வினாடி Ag^+ அயனியின் திசை வேகம் = 0·00064 செ.மீ./வினாடி.*

$$E_J = \frac{v-u}{v+u}\frac{RT}{nf} ln\frac{C_1}{C_2} = \frac{v-u}{v+u} \times 0{\cdot}059 \log\frac{0{\cdot}1}{0{\cdot}001}$$
$$= \frac{0{\cdot}00074 - 0{\cdot}00064}{0{\cdot}00074 + 0{\cdot}00064} \times 0{\cdot}059 \times 2$$
$$= \frac{0{\cdot}0001}{0{\cdot}00138} \times 0{\cdot}118 = 8{\cdot}55 \times 10^{-3} \text{ வோல்ட்டு}$$

கணக்கு

H_2 (1 வா.ம.அ.) | HCl, AgCl (திடம்), Ag என்னும் கலத்தின் மி.இ.வி. 25°C-ல் 0·3520 வோல்ட். HCl-ன் வினைவலிவு யாது?

$\Sigma o = 0{\cdot}2224$ வோல்ட்டு.

$$\Sigma = \Sigma o - \frac{RT}{nf} \, ln \, m^2 r^2$$
$$0.3520 = 0.2224 - 0.059 \log {}^{a}HCl$$
$$-\log {}^{a}HCl = \frac{0{\cdot}3520 - 0{\cdot}2224}{0.059} = \frac{0.1296}{0{\cdot}059} = 2{\cdot}2$$
$${}^{a}HCl = 0{\cdot}00628$$

pHமதிப்பு (pH value)

pH மதிப்பு என்பது சாரன்சன் (Sorensen) என்பவரால் 1909 ஆம் ஆண்டு முதன்முதலில் வெளியிடப்பட்டது. மிகக் குறைந்த ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வை உணர்த்த இது பயன்படு கிறது.

$$pH = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

pH மதிப்பானது ஹைட்ரஜன் அயனியின் மடக்கையின் (logarithm) எதிர்மறை (negative) யாகும்.

கணக்கு

$\frac{N}{1000}$ ஹைட்ரோக்குளோரிக் அமிலம் முழுவதுமாக அயனி யாக விருந்தால் அதன் pH மதிப்பு யாது?

$$[H^+] = 0{\cdot}001 \quad \log 0{\cdot}001 = -3$$
$$\therefore pH = 3$$

கணக்கு

N அமிலம் முழுவதுமாக அயனியாகி யிருந்தால் அதன் pH மதிப்பு யாது? N காரம் முழுவதுமாக அயனியாகியிருந்தால் அதன் pH மதிப்பு யாது?

அமிலத்தில் $[H^+] = 1; \quad \log 1 = 0 \quad \therefore pH = 0$

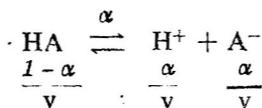
காரத்தில் $[OH^-] = 1; [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10-14}{1} = 10^{-14}$

$$\log [H^+] = -14$$
$$\therefore pH = 14$$

pH மதிப்பை மூன்று முறைகளால் கண்டுபிடிக்கலாம்

(அ) மின்கடத்தல்முறை (ஆ) மி. இ. வி. முறை (இ) நிறங்காட்டி முறை (Indicator method)

(அ) மின்கடத்தல் முறை (Conductivity method) :—



$$HA \overset{\alpha}{\rightleftharpoons} H^+ + A^-$$
$$\frac{1-\alpha}{v} \qquad \frac{\alpha}{v} \qquad \frac{\alpha}{v}$$

அமிலத்தின் $[H^+] = \frac{\alpha}{v}$

$$\alpha = \frac{\lambda c}{\lambda o}$$

$$-\log [H^+] = pH$$

λc யையும் λo வையும் மின் கடத்தல் முறையாற் கணக்கிடலாம். v என்பது லீட்டரில் கரைசலின் கன அளவு.

(ஆ) மி.இ.வி. முறை (e.m.f. method)

கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் மீள் தன்மை (reversible with $[H^+]$) கொண்ட மின்முனையைச் செருகி அத்துடன் மேற்கோள் மின்முனையான காலோமெல் மின்முனையை இணைக்க வேண்டும். இணைப்பால் ஏற்பட்ட கலத்தின் மி. இ. வி. யை **பாக்கண்டார்ஃப** முறைப்படி மின்னழுத்தமானி (potentiometer) யால் கண்டுபிடிக்க வேண்டும். மொத்த மி. இ. வி. லிருந்து மேற்கோள் மின்முனையின் மின்னழுத்தத்தைக் கழித்தால் ஹைட்ரஜன் மின் முனையின் ஒற்றை மின்முனையழுத்தம் கிடைக்கும். இதிலிருந்து $[H^+]$ஐக் கணக்கிடலாம். — $\log [H^+] = pH$.

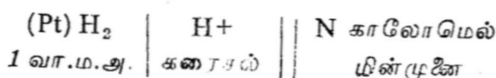
பழக்கத்தில் ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் மீள்தன்மையுள்ள மூன்று மின்முனைகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன ; (i) ஹைட்ரஜன் மின் முனை (ii) குவின்ஹைட்ரோன் (Quinhydrone) மின்முனை (iii) கண்ணாடி மின்முனை (glass electrode)

(i) ஹைட்ரஜன் மின்முனை .—இதைப் பற்றி மேற்கோள் மின்முனைகளின்கீழ் முழுவதுமாக விவரிக்கப்பட்டுள்ளது.

புதிதாக பிளாட்டினமுலாம் பூசப்பட்ட பிளாட்டினம் மின்முனையின்மேல் தூய ஹைட்ரஜன் வாயுவை 1 வா,ம,அ. த்தில்

செலுத்தி முழுவதையும் ஹைட்ரஜன் அயனியுடைய கரைசலில் அமிழ்த்தப் பட்டுள்ளது. ஹைட்ரஜனுடன் ஆக்சிஜனோ மற்ற அழுக்குகளோ இருக்கக்கூடாது. pH மதிப்பு 0 விலிருந்து 14 வரை இம் மின்முனையைப் பயன்படுத்தலாம்.

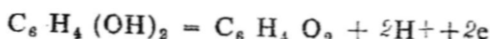
இம் மின்முனையுடன் காலோமெல் மின்முனை இணைக்கப்பட்டு மின்கலமாகிறது.



கலத்தின் மி.இ.வி. E எனக்கொண்டால்

$$pH = \frac{E - 0.2801}{0\,0ෑ9}$$

(ii) **குவின்ஹைட்ரோன் மின்முனை** :— குவின்ஹைட்ரோன் என்பது ஒரு மோல் குவினோனும் ஒருமோல் ஹைட்ரோக் குவினோனும் சேர்ந்த சேர்மமாகும். pH மதிப்புக் கண்டுபிடிக்க வேண்டிய கரைசலிற் சிறிதளவு குவின் ஹைட்ரோனைக் கரைத்து அதைத் தெவிட்டிய (saturated) குவின் ஹைட்ரோன் கரைசலாக்கிக் கொள்ளவேண்டும். அதில் தங்கம் அல்லது பிளாட்டினம் போன்ற மந்த (Inert) உலோகத்தைச் செருகிக் கிடைக்கப்பெற்ற மின்முனை, ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் மீள்தன்மை பெற்று விளங்குகிறது. அதன் வேதிவினை.



$$C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e$$

ஹைட்ரோக் குவினோன் குவினோன்

$$E = Eo - \frac{RT}{2f}\ ln\ \frac{[H^+]^2\,[C_6H_4O_2]}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

தெவிட்டிய கரைசலில் குவினோனும் ஹைட்ரோகுவினோனும் சம அளவிற் கரைந்திருக்கின்றன.

$$E = Eo - \frac{RT}{2f}\ ln\,[H^+]^2 = Eo - \frac{RT}{f}\ ln\,[H^+]$$

Eo (குவின்ஹைட்ரோன்) = -0.6995 வோல்ட்

$$E = -0.6995 + 0.059\ pH$$

கரைசலின் pH மதிப்பு 7·1க்கு மேல் :— இந்த pH மதிப்பில் நார்மல் காலோமெல் மின்முனையுடன் இணைக்கப்பட்ட மின்கலத்தில் குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனையானது எதிர்மின் முனையாக நடந்துகொள்கிறது.

-ve		+ve
Pt	குவின்ஹைட்ரோனை யுடைய கரைசல்	N காலோமெல் மின்முனை

25° C ல் மி.இ.வி. $= 0.28 - 0.6990 + 0.059$ pH

$= -0.4190 + 0.059$ pH

$$\text{pH} = \frac{\text{மி.இ.வி} + 0.4190}{0.059}$$

கரைசலின் pH மதிப்பு 7·1க்குக் கீழ் இந்த pH மதிப்பில் குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனை நேர்மின் முனையாக நடந்துகொள்ளுகிறது.

-ve		+ve
N - காலோமெல் மின்முனை	குவின் ஹைட்ரோன் கரைசல்	Pt

மி.இ.வி. $= -0.2800 + 0.6990 - 0.059$ pH

$= 0.4190 - 0.059$ pH

$$\text{pH} = \frac{0.4190 - \text{மி.இ.வி.}}{0.059}$$

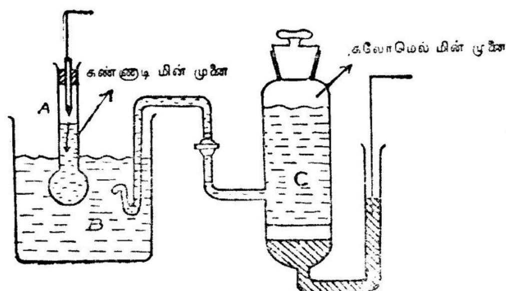
குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனையுடன் ஆக்சிஜனை ஏற்றியோ ஒடுக்கியோ கலக்கக்கூடாது. உப்புக்களும் புரோட்டீன்களும் இம் மின்முனையைத் தாக்குகின்றன. pH 8.5-க்குமேல் ஆக்சிஜன் இம் மின்முனையைத் தாக்குவதால் இம் முனை பயன்படுத்தப்படுவதில்லை.

6 (iii) **கண்ணாடி மின்முனை :—ஃபிரிட்ஸ் ஹேபர்** (Fritz Haber) என்பவர் 1909ஆம் ஆண்டில் மெல்லிய கண்ணாடி ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் மீள்தன்மை யுடையதாகி ஒற்றை மின்முனையழுத்தத்தைக் கொடுக்கிறது எனக் கண்டார். இம் மின்முனையை pH = 0 விலிருந்து pH = 14 வரை பயன்படுத்தலாம்.

$$\Sigma_{\text{கண்ணாடி}} = \Sigma_{0\,\text{கண்ணாடி}} - \frac{RT}{f} \ln [H^+]$$

இம் மின்முனையை ஆக்சிஜன் ஏற்றியோ ஒடுக்கியோ தாக்குவதில்லை. இதனைல் விரைவாக pH மதிப்பை அளக்கலாம். தெரிந்த pH மதிப்பையுடைய கரைசலுடன் அடிக்கடி ஒப்பிட்டுப் பார்க்க வேண்டும். சீர்மையற்ற மின்னழுத்தம் (asymmetric potential) இருப்பதால் ஒவ்வொரு சோதனைக்கு முன்னும் தெரிந்த pH கரைசலுடன் அளவுத்திருத்தம் (calibrate) செய்யவேண்டியிருக்கிறது. மின்னோட்டம் கண்ணாடியின் ஊடே செல்லவேண்டியிருப்பதால் மின்தடை மிகும். மின்சுற்றில் (circuit) எலெக்ட்ரான் குழாய் (electron tube)களைப் பயன்படுத்தி மின்னோட்டத்தைப் பல

தடவைபெருக்க (amplify) வேண்டும். *0·01* pH வரை கண்ணாடி மின் முனையால் அளக்கலாம்.

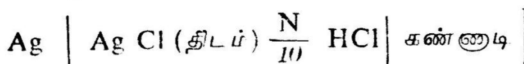


pH- அளக்க கண்ணாடி மின் முனை பயன் படுத்துதல்

படம் **12.17**

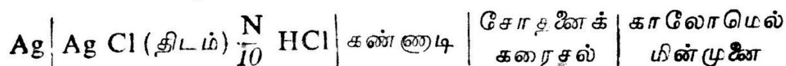
கண்ணாடி மின்முனையை அளவுத் திருத்தம் செய்வதற்கு *0·05* மோலார் பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் தாலேட்டுக் (potassium hydrogen phthalate) கரைசல் பயன்படுத்தப்படுகிறது. அறை வெப்பநிலையில் இது pH மதிப்பு *4*-ஐக் கொடுப்பதுடன் தாங்கல் கரைசலாகவு (Buffer solution) மிருக்கிறது.

கண்ணாடி மின்முனை (Glass electrode)



$$Ag \;\Big|\; Ag\,Cl\,(\text{திடம்})\,\frac{N}{10}\,HCl \;\Big|\; \text{கண்ணாடி} \;\Big|$$

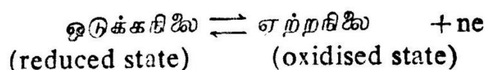
கண்ணாடி மின்முனையைக் கரைசலில் வைத்தபிறகு மேற்கோள் மின்முனையான காலோமெல் மின்முனையுடன் இணைத்து மின்கலம் கிடைக்கப் பெறுகிறது. இதைக் கீழே வருமாறு எழுதலாம்.



$$Ag \;\Big|\; Ag\,Cl\,(\text{திடம்})\,\frac{N}{10}\,HCl \;\Big|\; \text{கண்ணாடி} \;\Big|\; \text{சோதனைக் கரைசல்} \;\Big|\; \text{காலோமெல் மின்முனை}$$

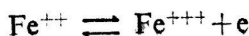
ஏற்ற-ஒடுக்க மின்னழுத்தம் (Red-ox potential):

எல்லா மின்வினைகளும் ஏற்ற-ஒடுக்க வினைகள்தாம். இருப்பினும் இப் பெயரை ஆக்சிஜன் ஏற்ற (oxidised) அயனியும் ஆக்சிஜன் ஒடுக்க (Reduced) அயனியும் சமநிலையில் இருக்கும் பொழுதுதான் பயன்படுத்தப்படுகிறது.



$$\underset{\text{(reduced state)}}{\text{ஒடுக்கநிலை}} \rightleftharpoons \underset{\text{(oxidised state)}}{\text{ஏற்றநிலை}} + ne$$

ne—எலெக்ட்ரான்கள்

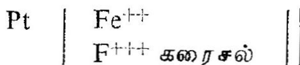


$$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + e$$

ஒற்றை மின்முனையழுத்தம் (Single electrode potential)

$$E = E_{\circ} - \frac{RT}{nf}\ ln\ \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

ஏற்றநிலையும் ஒடுக்கநிலையுமுடைய கரைசலில் பிளாட்டினக் கம்பியைச் செருகினால் ஏற்ற-ஒடுக்க-மின்முனை கிடைக்கும்.



இத்துடன் காலோமெல் மின்முனையைச் சேர்த்து மின்கலமாக்கிக் கொள்ளலாம்.

லெட் சேமிப்பு மின்கல அடுக்கு (Lead storage battery) :

லெட் சேமிப்பு மின்கலத்தில் எதிர்மின்முனை லெட் ஆகும்; நேர்மின்முனை லெட்-டை-ஆக்சைடு ஆகும். மின்கலத்தில் வைக்கப் பட்டுள்ள பகுளிக் கரைசல் (electrolytic solution) 20 சதவீதம் சல்ஃபூரிக் அமிலமாகும். அறை வெப்பநிலையில் கரைசலின் ஒப்பு அடர்த்தி 1·15 மின் இறக்கத்தின்போது (discharge) சல்ஃபூரிக் அமிலம் வினையில் ஈடுபடுவதால் அதன் ஒப்பு அடர்த்தி குறைகிறது.

லெட் சேமிப்பு மின்கலத்தை மின்னேற்றம் (charge) செய்யச் சற்று மிகுந்த மின்னழுத்தத்தை எதிர்த்திசையிற் பயன்படுத்த வேண்டும். அப்பொழுது எதிர்மின் முனையில் 'லெட்' படியும்; நேர் மின்முனையில் லெட்-டை-ஆக்சைடு படியும். அமிலத்தில் ஒப்பு அடர்த்தியும் கூடும். கலத்தின் மின்னழுத்தம் கூடும். பாட்டரியை எல்லைக்குமேல் மின்னேற்றம் (overcharge) செய்தால் 'லெட்' முனையிலிருந்து H_2 வாயுவும் லெட்-டை-ஆக்சைடு முனையிலிருந்து ஆக்சிஜன் வாயுவும் வெளிவரும். மின்முனைகளுக்குத் தீங்கு நேரும். ஆகையால் எல்லைக்குட்பட்டே மின்னேற்றம் செய்யவேண்டும். மின்கலத்தில் மி.இ.வி. கலத்தின் பருமனைப் பொறுத்த தன்று.

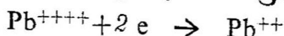
மின் இறக்கத்தின்போது எதிர் மின்முனையில் வினை



பிளம்பஸ் அயனி (Pb^{++}) கரைசலிலுள்ள SO_4^{--} அயனியுடன் சேர்ந்து வீழ்படிவான Pb SO_4 (லெட் சல்பேட்டு)ஐக் கொடுக்கிறது.



மின் இறக்கத்தின்போது நேர்மின் முனையில் வினை



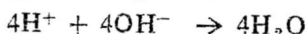
நேர்மின் முனையிலுள்ள லெட்-டை-ஆக்சைடு நீருடன் வினைபுரிந்து

($PbO_2 + 2H_2O \rightarrow Pb^{++++} + 4OH^-$) பிளம்பிக் அயனி Pb^{++++}ஐத் தருகிறது. இந்த அயனி இரண்டு எலெக்ட்ரானை எடுத்துக்கொண்டு பிளம்பஸ் அயனியாகிறது. பிளம்பஸ் அயனி முன்போலவே கரைசலிலுள்ள SO_4^{--} அயனியுடன் சேர்ந்து வீழ் படிவான லெட் சல்பேட்டைக் கொடுக்கிறது.



$$Pb^{++} + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2H^+$$

வினைகளிலிருந்து வெளிப்பட்ட நான்கு H^+ அயனிகளும் நான்கு OH^- அயனிகளும் சேர்ந்து நீரைக் கொடுக்கின்றன.



$$4H^+ + 4OH^- \rightarrow 4H_2O$$

கலத்தின் மொத்த வேதிவினை :—

Pb(திடம்)$+ PbO_2$ (திடம்)$+ 2H_2SO_4 = 2PbSO_4$ (திடம்)$+ 2H_2O$

மி. இ வி. அளவுகளின் பயன்கள் (Applications of e. m. f. measurements) :

(1) மின்பகு பொருள்களின் வினைவலிவு எண் (activity coefficient)ணைக் கண்டுபிடிக்கலாம்.

(2) அயனியின் மின்பெயர்ச்சி எண்ணைக் (Transport number) கணக்கிடலாம்.

(3) **அயனியின் இணைதிறனைக்** (valency) **கீழ்க் கண்டவாறு அறியலாம் :**

மெர்குரஸ் அயனியின் இணைதிறன் பல காலமாகக் கருத்து வேறுபாட்டுக்குட்பட்டிருந்தது. மெர்குரஸ் உப்புக்கள் குறை கரை திறனுடையவை. **ஆக்** (Ogg) என்பவர் கீழ்க்கண்ட கலத்தி லிருந்து மெர்குரஸ் அயனியின் இணைதிறனைச் சரியாக அறிந்தார்.

Hg	மெர்குரஸ் நைட்ரேட்டு 0.25 M	மெர்குரஸ் நைட்ரேட்டு 0·025 M	Hg

$$\text{மி.இ.வி.} = \frac{RT}{nf} \ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{0.059}{n} \log \frac{0{\cdot}25}{0{\cdot}025} \text{ (25°C-ல்)}$$

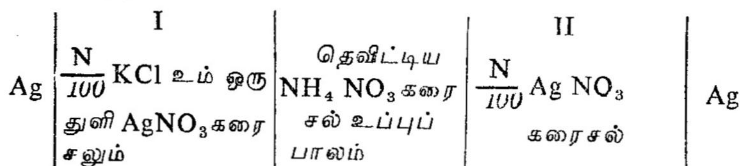
மி இ. வி -யை அளந்ததில் 0·029 வோல்ட்டு எனத் தெரிந்தது.

$$\therefore 0{\cdot}029 = \frac{0{\cdot}059}{n} \times 1 \qquad \text{n - இணைதிறன்}$$

$$n = 2$$

(4) **குறைவாகக் கரையும் உப்புக்களின் கரைதிறனை** (Solubility of sparingly soluble salts) **அறிதல்** ;—சில்வர் குளோரைடின்

கரைதிறனை அறிய வேண்டுமாகில் கீழ்க்கண்ட மின்கலத்தைப் பயன்படுத்தலாம்.



இக் கலம் சில்வர் அயனி மீட்சியுள்ள (reversible) அடர்வுக் கலமாகும். இடப்பக்கமுள்ள $\frac{N}{100}$ KCl கரைசல் ஒரு தெவிட்டிய AgCl கரைசலாகும்.

$$25^\circ\text{C-ல்}\quad E = 0{\cdot}059 \log \frac{[Ag^+]_{11}}{[Ag^+]_1} = 0{\cdot}059 \log \frac{0{\cdot}01}{x}$$

x என்பது KCl கரைசலிலுள்ள தெவிட்டிய AgCl-ன் சில்வர் அயனியின் அடர்வாகும். குளோரின் அயனியின் அடர்வு KCl-ன் அடர்வுக்குச் சமமெனக் கொள்ளலாம். கீழுள்ள கணக்கைப் பார்க்க.

கணக்கு

25°C ல் மேலுள்ள கலத்தின் மி.இ.வி. 0 356 வோல்ட் என்றால் AgCl-ன் கரைதிறன் யாது?

$$\frac{N}{100}\ \text{KCl கரைசலில்}\ [Cl^-] = 10^{-2}$$

$$0{\cdot}356 = 0{\cdot}059 \log \frac{0{\cdot}01}{x}$$

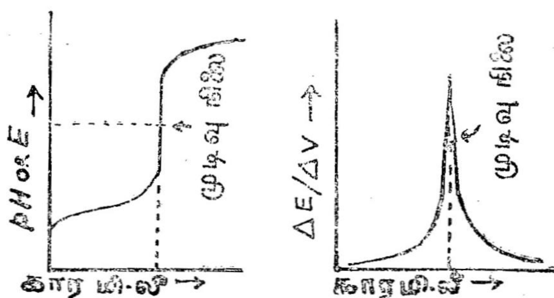
$$x = 10^{-8}$$

$$Ks = [Ag^+]\,[Cl^-] = 10^{-8} \times 10^{-2} = 10^{-10}$$

$$\text{கரைதிறன்} = \sqrt{Ks} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}\ \text{மோல்/லீட்டர்}$$

(5) **தரம்பார்த்தல்** (Titration) :—pH மதிப்பை மி. இ. வி. முறையால் மின்னழுத்தமானியை (potentiometer)ப்பயன்படுத்தித் துல்லியமாக அறியலாமென்பதைக் கண்டோம். அமிலத்துடன் காரத்தைச் சேர்க்கும்பொழுது pH மதிப்பு மாறுகிறது. தரம் பார்க்க வேண்டிய கரைசலில் ஹைட்ரஜன் அயனியுடன் மீள் தன்மையுள்ள மின்முனையைச் செருகி மேற்கோள் மின்முனை (reference electrode) யுடன் இணைத்தால் வரும் கலத்தின் மின்னழுத்தத்தை அழுத்த மானியின் உதவியாற் கண்டறியவேண்டும். அளவறி (standard) அமிலத்தையோ காரத்தையோ பியூரெட்டி

லிருந்து துளித்துளியாகச் சேர்த்தால் அழுத்தமானியின் காட்சிப் பதிவு (reading) மாறிக் கொண்டிருக்கும் (மி. இ. வி. யை அளக்க வேண்டுவதில்லை) காட்சிப் பதிவின் மாற்றத்திற்கும் பியூரெட்டின் அளவுக்கும் சார்பு கொண்ட வரைகோட்டை வரைந்தால் செங்குத்தாக விருக்குமிடம் நடுநிலையைக் காட்டும் முடிவு நிலையாகும். படம் 12-18 ஐப் பார்க்கவும். அமிலத்தைக் கலத்தில் எடுத்துக்கொண்டு அளவறி காரத்தைப் பியூரெட்டிலிருந்து சேர்ப்பது வழக்கம். பக்கத்திலிருக்கும் மற்றொரு வரைபடம் சிறிதளவு காரத்தைச் சேர்ப்பதால் மி. இ. வி. மாற்றமடைவதை $\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)$ y-அச்சிலும் பியூரெட்டின் அளவை X-அச்சிலும் கொண்டு வரையப்பட்டிருக்கிறது. $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ கூறுக மேல்மட்ட (Maximum) அளவைக் காட்டும்பொழுது முழு நடுநிலையாக்கலை (complete neutralisation)க் குறிக்கிறது. இதுவே முடிவுநிலை (end point) யாகும். இம் முறை முதலாவதாகக் கூறியதைவிடத் துல்லியமானது. pH மதிப்புத் திடீரென மாறுமலிருக்கும் சோதனைகளில் இவ் வரைபட முறையைப் பயன்படுத்தலாம்.



அமில கார அழுத்தமானி தரம் பார்த்தல்

படம் 12.18

அழுத்தமானியால் தரம்பார்த்தல் (Potentiometric titration) முறையை (அ) பல்காரத்துவமுள்ள அமிலங்களைத் தரம்பார்த்தலிலும் (ஆ) வீரியமுள்ள வீரியமற்ற அமிலகாரங்களைத் தரம் பார்த்தலிலும் (இ) நிறமுள்ள கரைசல்களைத் தரம் பார்த்தலிலும் (ஈ) மிகைபகுளி அமிலமும் குறைபகுளி அமிலமும் கலந்த கலவைகளைத் தரம்பார்த்தலிலும் (உ) ஆக்சிஜன் ஏற்ற ஒடுக்கத் தரம்பார்த்தலி (Red-Oxititration) லும் (ஊ) கீழ்ப்படிவு வேதிவினைகளை அறிதலிலும் பயன்படுத்தலாம்.

(6) **கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றத்தையும் வினைவெப்பத்தையும் அறிதல்** (Calculation of free energy change and heat of reaction) :—

கிப்ஸ் ஹெல்ம் ஹோல்ட்ஸ் சமன்பாட்டின்படி

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$$

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$$

$$\Delta F = -nfE$$

$$\Delta F = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_P$$

$$-nfE = \Delta H - nfT\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta H = -nf\left[E - T\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial T}\right)_P\right]$$

ΔH = வினைவெப்பம்

ΔF = { கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றம்

$\frac{d\Sigma}{dT}$ = மி.இ.வி.யின் வெப்ப நிலை குணகம்

f = 96454 கூலம்கள்

n — இணை திறன்

குறிப்பு :— ΔH, ΔS, முதலியவைகளை அறிய மி.இ.வி.யும் அதன் வெப்பநிலை குணகத்தையும் அறிய வேண்டும்.

கணக்கு

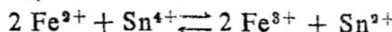
டேனியல் மின்கலத்தின் வேதிவினை $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ 25°Cல் இதன் மி.இ.வி. 1·08 வோல்ட்டு. **மி.இ.வி.யின்** வெப்பநிலை குணகம் $\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial T}\right)_P = 0$ என்றால் வேதிவினையின் வெப்ப ஆற்றல் யாது?

$$\Delta H = -nf\left[E - T\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial T}\right)_P\right] = -nfE$$

$$= -\frac{2 \times 96454 \times 1{\cdot}08}{4{\cdot}18 \times 1000} = -49{\cdot}9 \text{ கிலோகலோரி}$$

வினையின்போது வெப்பம் வெளியிடப்படுகிறது.

(7) **மி. இ. வி. யும் சமநிலை மாறிலியும்** :—ஃபெரிக் அயனி ஸ்டானஸ் அயனி (Sn^{++})யால் ஒடுக்கப்படுகிறது. இவ்வினையைக் கீழ்க் கண்டவாறு எழுதலாம். இதனைப் பயன்படுத்தி ஒருமின் கலத்தை அமைக்கலாம்.



$$2\,Fe^{2+} + Sn^{4+} \rightleftharpoons 2\,Fe^{3+} + Sn^{2+}$$



$$Pt \mid Fe^{2+}, Fe^{3+} \parallel Sn^{2+}, Sn^{4+} \mid Pt$$

கலத்தின் மி.இ வி. $E = E_0(Fe^{2+}, Fe^{3+}) - \Sigma_0(Sn^{2+}, Sn^{4+})$

$$- \frac{RT}{nf} \ln \frac{[Sn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^2}{[Sn^{4+}]\,[Fe^{2+}]^2}$$

அயனிகள் யாவற்றின் அடர்வும் ஒன்றெனை வைத்துக் கொண்டால்.

$$-\frac{RT}{nf}\ ln \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]} \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} = 0$$

$$E_O (Fe^{2+}\ Fe^{3+}) = -0.782$$

$$E_O (Sn^{2+}\ Sn^{4+}) = +0.150$$

$$E = -0.782 + 0.150 = -0.632$$

$$\Delta F_O = -n f \Sigma_O = -RT\ ln\ K$$

$$E_O = \frac{RK}{nf}\ ln\ K \qquad -0.632 = \frac{0.059}{2} \log K$$

$$= \frac{0.059}{2} \log K \qquad \log K = -\frac{0.632}{0.0295} = -21$$

$$K = 10^{-21}$$

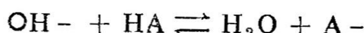
தாங்கல் கரைசல் (Buffer solution) :—முகவையில் (Beaker) நீரை எடுத்துக்கொண்டு அதன் pH மதிப்பைக் கண்டுபிடிப் போம் சிறிதளவு அமிலத்தைச் சேர்த்தால் pH மதிப்புக் குறை யும். சிறிதளவு காரத்தைச் சேர்த்தால் pH மதிப்புக் கூடும். நீரை நீக்கிவிட்டு முகவையில் வீரியமற்ற அமிலத்தையும் அதன் உப்புக் கரைசலை (எ-டு: அசெடிக் அமிலமும் சோடியம் அசெடேட்டுக் கரைசலும்) யுமாவது வீரியமற்ற காரத்தையும் அதன் உப்புக் கரைசலை (எ-டு: அமோனியாவும் அமோனியம் குளோரைடுக் கரைசலும்) யுமாவது எடுத்துக்கொண்டு pH மதிப்பைக் கண்டு பிடித்த பின் சிறிதளவு அமிலத்தையோ அல்லது காரத்தையோ கலந்தால் pH மதிப்பு மாறுவதில்லை. இவ்வாறு pH மதிப்பு மாற்றத்தைத் தடுக்கவல்ல கரைசலைத் 'தாங்கல் கரைசல்' என்கிறோம்.

தாங்கல்தன்மையும் (Buffer action) **ஹெண்டர்சன் சமன் பாடும்** :—மேலே கூறப்பட்ட இருவிதக் கரைசற் கலவைகளும் தாங்கல் கரைசல்களாகும். தாங்கல் கரைசலுடன் ஹைட்ரஜன் அயனியைச் சேர்த்தால் அது அயனியாகாத அமில மூலக்கூறாக மாற்றப்படுகிறது:



$$H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$$

அவ்வாறே OH^- அயனியைச் சேர்த்தால் HA என்னும் அமிலத் துடன் வினைபுரிந்து நீராக மாற்றப்படுகிறது.



$$OH^- + HA \rightleftharpoons H_2O + A^-$$

A^- அயனி நடுநிலையுள்ளது.

இவ் விரு மாற்றங்களினாலும் தாங்கல் கரைசலானது pH மதிப்பு மாற்றத்தைத் தடுக்கிறது.

Ka என்பது வீரியமற்ற அமிலத்தின் அயனியாதல் மாறிலி (Ionisation Constant) எனக் கொண்டால் $[H^+] = Ka \frac{[HA]}{[A^-]}$

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$Ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = Ka \frac{[HA]}{[A^-]}$$

இரு பக்கத்தையும் மடக்கையாக (log) மாற்றினால்

$$\log [H^+] = \log Ka + \log \frac{[\text{அமிலம்}]}{[\text{உப்பு}]}$$

$-\log [H^+] = pH$
$-\log Ka = pKa$
$[H^+] =$ அடர்வு

$$-\log[H^+] = -\log Ka - \log \frac{[\text{அமிலம்}]}{[\text{உப்பு}]}$$

$$pH = pKa + \log \frac{[\text{உப்பு}]}{[\text{அமிலம்}]}$$

இதுவே **ஹெண்டர்சன் சமன்பாடு** (Henderson equation). வீரிய மற்ற காரமும் அதன் உப்புக் கரைசலையும் கொண்ட கலவையில்

$$[OH^-] = K_b \frac{[\text{காரம்}]}{[\text{உப்பு}]}$$

K_b - காரத்தின் அயனியாதல் மாறிலி

குறிப்பு:—**ஹெண்டர்சன் சமன்பாடு** தாங்கல் கரைசல்களை உருவாக்கப் பெரிதும் பயன்படுகிறது. குறிப்பிட்ட அளவில் வீரியமற்ற அமிலத்தையும் அதன் உப்புக் கரைசலையும் கலந்து வேண்டிய pH மதிப்பையுடைய தாங்கல் கரைசலை உருவாக்கலாம்.

பொது அயனியில்லாத தாங்கல் கரைசலும் உண்டு. எடுத்துக் காட்டாக சிட்ரிக் அமிலமும் டைசோடியம் பாஸ்பேட்டுக் கரைசலும் சேர்ந்த தாங்கல் கரைசலைக் கூறலாம்.

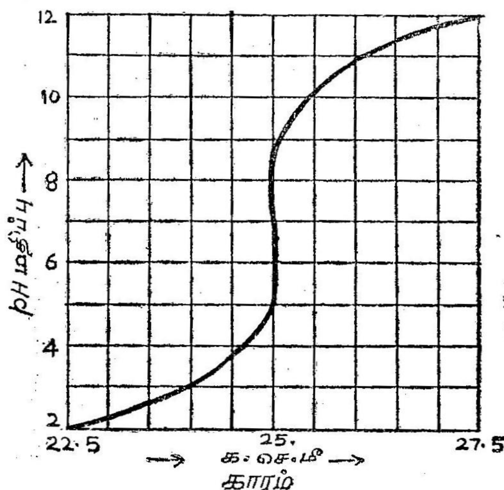
பாலும் இரத்தமும் தாங்கல் கரைசலைப் பெற்றிருக்கின்றன. இதில் கார்பானிக் அமிலமும் அதன் சோடியம் உப்பும் சேர்ந்து கரைந்திருக்கிறது. தாவர வளர்ச்சியிலும் உயிரின வளர்ச்சியிலும் pH மதிப்புச் சிறப்பு வாய்ந்தது.

அமில-காரங்களைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது pH மதிப்பு மாற்றம் (Change of pH value during acid-base titration) :

(அ) வீரிய காரத்தையும் (strong base) **வீரிய அமிலத்தையும்** (strong acid) **தரம் பார்த்தல்** :—

25 க.செ.மீ. 0.01 N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் அதே நார்மாலிடியுள்ள வீரிய காரத்தைத் தரம் பார்க்கும்போது

உண்டாகும் pH மதிப்பு மாற்றத்தையும் வீரிய காரத்தின் கனஅளவையும் தொடர்புபடுத்தி ஒரு வரைகோடு வரைந்தால் படத்திற் காட்டியபடி pH மதிப்பானது 4-லிருந்து 9·5க்குச்



வீரிய காரத்தையும் வீரிய அமிலத்தையும் தரம் பார்க்கும்போது ஏற்படும் மாற்றம்

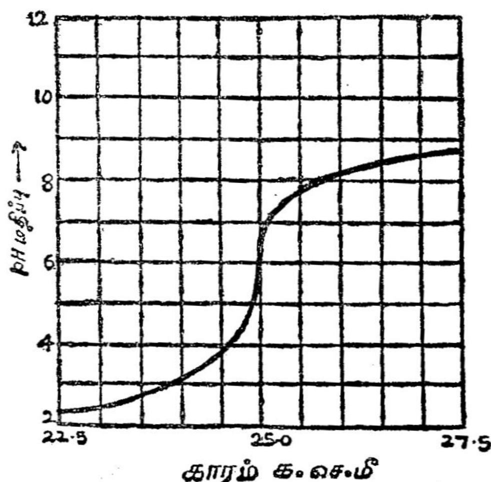
படம் 12.19

செங்குத்தாக ஏறும். நடுநிலையாதல் pH 7-ல் நடைபெற்றாலும் pH மதிப்பு 4-க்கும் 9·5க்குமிடையே நிறத்தை மாற்றக்கூடிய எல்லா நிறங்காட்டிகளையும் பயன்படுத்தலாம்.

(ஆ) வீரிய காரத்தையும் வீரியமற்ற (weak) அமிலத்தையும் தரம் பார்த்தல் :—

வீரியமற்ற அமிலத்திற்கு எடுத்துக்காட்டாக அசெடிக் அமிலம் அல்லது ஆக்சாலிக் அமிலத்தை எடுத்துக்கொள்ளலாம். 25 க.செ.மீ. 0·01 N அசெடிக் அமிலத்தை முகவையில் எடுத்துக் கொண்டு அதே நார்மாலிடியுள்ள Na OH கரைசலைப் பியூரெட்டிலிருந்து சேர்ப்பதாகக் கொள்வோம். நடுநிலையாக்கலில் நீரும் சோடியம் அசெடேட்டும் விளைபொருள்களாகும். சோடியம் அசெடேட்டு நீராற் பகுக்கப்பட்டுக் காரக் கரைசலைத் தருகிறது. இதனால் நிலையாக்கலின்போது pH மதிப்புக் கூடுகிறது. முடிவு நிலை (end point)யில் pH மதிப்பு 7-லிருந்து 9 வரை செங்குத்தாக ஏறும். ஆகையால் இதற்குப் பயன்படும் நிறங்காட்டி pH மதிப்பு

7-லிருந்து 9க்குள் நிறமாற்றம் காட்டுவதாக இருக்கவேண்டும். ∵ பினைல்ப்தலீன் நிறமாற்றம் pH 8லிருந்து 9க்குள் ஏற்படுவதால் அதுவே இதுபோன்ற தரம்பார்த்தலுக்குத் தகுந்த நிறங்காட்டியாகும்.



படம் 12.20

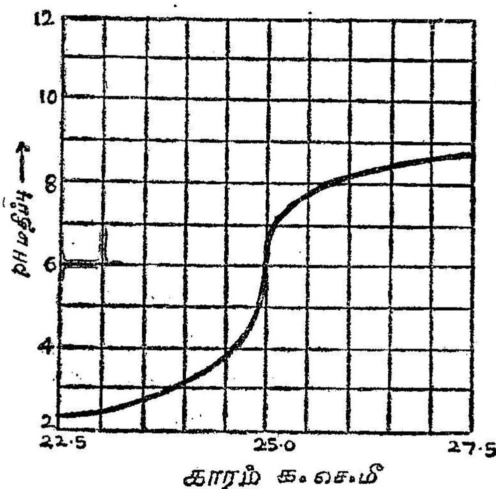
(இ) வீரியமற்ற காரத்தையும் வீரிய அமிலத்தையும் தரம் பார்த்தல் :—

வீரியமற்ற காரத்திற்கு அமோனியா ஒரு எடுத்துக்காட்டு. 25 க.செ.மீ. 0·01 N ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தை முகவையில் எடுத்துக்கொண்டு அதே நார்மலிடியுள்ள அமோனியாவைச் சேர்க்கும்போது உண்டாகும் pH மாற்றம் வரைபடத்தில் காட்டப் பட்டுள்ளது. நடுநிலையாக்கலில் உண்டாகும் விளைபொருள்கள் நீரும் அமோனியம் குளோரைடும் ஆகும். அமோனியம் குளோரைடு நீராற் பகுக்கப்பட்டு ஓர் அமிலத் தன்மையுள்ள—அதாவது pH 7-க்கும் குறைந்த—கரைசலைக் கொடுக்கிறது. ஆகவே முடிவு நிலை pH மதிப்பு 4-க்கும் 7-க்கும் நடுவில் ஏற்படுகிறது. இதற்குத் தகுந்த நிறங்காட்டி மீதைல் ஆரஞ்சு ஆகும்.

(ஈ) வீரியமற்ற காரத்தையும் வீரியமற்ற அமிலத்தையும் தரம் பார்த்தல் :—

அமோனியாவையும் அசெடிக் அமிலத்தையும் தரம்பார்ப்பதாக வைத்துக்கொள்வோம். தரம்பார்க்கும்பொழுது pH

மதிப்பில் ஒவ்வொரு திடீர் மாற்றமும் (முன் மூன்று வரைபடங்களில் கூறியதுபோல்) காணப்படவில்லை. ஆகையால் இவை



வீரியமற்ற காரத்தையும் வீரிய அமிலத்தையும்
தரம் பார்க்கும்போது ஏற்படும் மாற்றம்

படம் 12.21

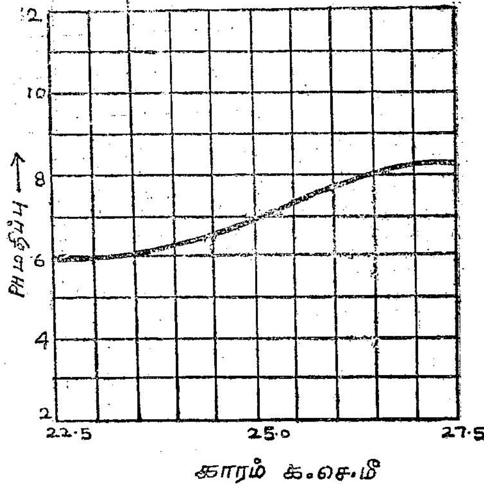
யிரண்டையும் தரம்பார்க்க முடியாது. ஏறக்குறையத்தான் முடிவு நிலை (end point)யைக் கண்டறியலாம். இதற்குப் பெரும்பாலும் பயன்படும் நிறங்காட்டி ஃபினல் ரெட் (phenol red) ஆகும். இது தன் நிறத்தை pH 6·8-லிருந்து pH 8·4-க்குள் மாற்றிக்கொள்ளக் கூடியதாகும்.

pH மதிப்பும் அமில-கார நிறங்காட்டிகளும் (pH value and acid-base indicators)

இந் நிறங்காட்டிகள் பெரும்பாலும் அங்கக வீரியமற்ற அமிலங்களும் காரங்களுமாம். இவற்றுட் சிறந்தவை மீதைல் ஆரஞ்சு, ஃபினல்ப்தலீன், மீதைல் ரெட், லிட்மஸ் போன்றவைகளாம்.

அமில நிறங்காட்டியையுடைய அமிலத்துடன் காரக் கரைசலைச் சிறிதுசிறிதாகச் சேர்த்தோமானல் முதலில் அமிலமானது காரத்துடன் சேர்ந்து நடுநிலை (neutralise)யாகிறது. இது முடிவுற்ற பிறகே வீரியமற்ற அமிலமான நிறங்காட்டி வினைபுரிகிறது. நிறங்காட்டி காரத்துடன் சேர்ந்தவுடனே நிறமாற்ற மடைகிறது.

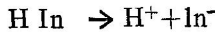
இதை 'முடிவு நிலை' என்று கொள்ளுகிறோம். நிறமாற்றம் pH மதிப்பைச் சார்ந்ததாகும். நடுநிலையாகும்பொழுது pH மதிப்பு 7ஆக இருக்க வேண்டும். பல தரம்பார்த்தல் (titration) சோதனை



வீரியமற்ற அமிலத்தையும் வீரியமற்ற காரத்தையும்
தரம் பார்க்கும்போது ஏற்படும் மாற்றம்

படம் 12.22

களில் வரும் நிலையின் pH மதிப்பு நீரால் பகுப்பால் 7லிருந்து மாறுபட்டிருக்கும். இதற்குத் தகுந்த நிறங்காட்டியைப் பயன்படுத்தல் வேண்டும். அமில நிறங்காட்டியின் பிரிகையைக் கீழ்க் கண்டவாறு எழுதலாம்:



$$HIn \rightarrow H^{+} + In^{-}$$

அமில நிறம் கார நிறம்

நிறங்காட்டியின் அயனியாதல் மாறிலியை K_{In} என்று எடுத்துக் கொண்டால்

$$K_{In} = \frac{[H^{+}]\,[In^{-}]}{[H\,In]}$$

$$[H^{+}] = \frac{K_{In}\,[H\,In]}{[In^{-}]}$$

ஹெண்டர்சன் சமன்பாட்டின்படி இதை எழுதினால்

$$pH = pK_{In} + \log \frac{[In^{-}]}{[H\,In]}$$

$$pH = pK_{In} + \log \frac{[\text{கார நிறம்}]}{[\text{அமில நிறம்}]}$$

நிறமாற்றத்தைக் கண்ணுறும்பொழுது 9 அமிலமும் 1 காரமும் கலந்திருக்கும்பொழுது அமிலத் தோற்றத்தின் எல்லையென்றும் ஒரு அமிலமும் 9 காரமும் கலந்திருக்கும்பொழுது காரத் தோற்றத்தின் எல்லையென்றும் வைத்துக்கொண்டால் நிறங்காட்டியைப் பயன்படுத்தும் எல்லையைப் பின்வருமாறு வருவிக்கலாம் : $\log \frac{9}{1}$ என்பது கிட்டதட்ட ஒன்று ஆகும். ஆகையால் $pH = pK_{In} \pm 1$ என்னும் வரம்புக்குட்பட்டு pH மதிப்பை நிறங்காட்டியால் அறியலாம். எடுத்துக்காட்டாக மீதைல் ரெட்டின் $pK_{In} = 5.1$. இதை நிறங்காட்டியாகத் தரம்பார்த்தலுக்குப் பயன்படுத்தினால் அதன் நிறமாற்றத்தை pH 4.1 லிருந்து pH 6.1 வரையில் அறியலாம் என்பதாகும்.

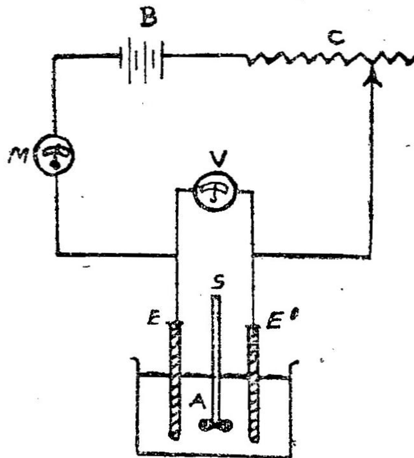
நிறங்காட்டி	pK_{In}	pH தொலைவு (range)	அமிலத்தில் நிறம்	காரத்தில் நிறம்
மீதைல் ஆரஞ்சி	3.7	3.1—4.4	சிவப்பு	மஞ்சள்
மீதைல் ரெட்	5.1	4.2—6.3	சிவப்பு	மஞ்சள்
ஃபினைல்ப்தலீன்	9.4	8.3—10	நிறமில்லை	இளஞ் சிவப்பு
லிட்மஸ்	6.5	5.5—7.5	சிவப்பு	நீலம்

நிறங்காட்டியைத் தரம்பார்ப்பதில் பயன்படுத்துவதோடல்லாமல் pH மதிப்பை நேராகக் கண்டறியவும் பயன்படுத்தலாம். இம் முறை கலங்கிய கரைசல்களுக்கும் உப்புமலிந்த கரைசல்களுக்கும் புரதம் நிறைந்த கரைசல்களுக்கும் ஒவ்வாது. கொடுக்கப்பட்ட கரைசலின் தோராயமான pH மதிப்பை முதலில் நிறங்காட்டிகளால் அறியவேண்டும். கொடுக்கப்பட்ட கரைசலின் தோராயமான pH மதிப்பு 5 க்கு அருகிலிருப்பதாக வைத்துக் கொள்வோம். மிதைல்ரெட்டின் pK_{In} மதிப்பு 5.1 ஆகும். இந் நிறங்காட்டியே இக் கரைசலுக்கு உகந்தது. பிறகு 4.4, 4.6, 4.8, 5 0, 5.2, 5.4, 5.6 என்னும் 0.2 தொலைவு pH மதிப்புகளைக்கொண்ட 7 தாங்கல் கரைசலைத் தயார் செய்துகொண்டு ஒரே அளவு (சுமார் 20 C.C)க் கரைசலை நிறமற்ற ஒரே அமைப்புக்கொண்ட கண்ணாடிக் குழாயில் எடுத்துக்கொண்டு நீர்த்த மீதைல் ரெட் நிறங்காட்டியை ஒவ்வொரு கரைசலிலும் அதே எண்ணிக்கைத் துளிகளினளவிற் சேர்த்துக் கலக்கி வைத்துக்கொள்ள வேண்டும். கொடுக்கப்பட்ட கரைசலிலும் அதே அளவு அதே நிறங்காட்டியை அதே அளவுக் கரைசலுடன் சேர்த்துக் கலக்கி அதேபோன்று நிறமற்ற அமைப்பைக்கொண்ட கண்ணாடிக் குழாயில் வைக்கவேண்டும். கொடுக்கப்பட்ட கரைசலின் நிறம் மேலே சொன்ன 7 மாதிரிகளில் எத்துடன் ஒத்திருக்கிறதெனக்

கண்டறியவேண்டும். இதன் நிறமும் pH 5.2 தாங்கல் கரைசலின் ஒத்திருந்தால் கொடுக்கப்பட்ட கரைசலின் PH மதிப்பு 5.2 ஆகும்.

தற்பொழுது கரைசலிலுள்ள நிறங்காட்டியின் அமிலகார விகிதத்தை நிறமாலை ஒளிமானியால் (Spectrophotometer) அளக்கலாம். இதிலிருந்து **ஹென்டர்சன்** சமன்பாட்டின் வழியாக $\left(pH = pK_{In} + \log \frac{[\text{கார நிறம்}]}{[\text{அமில நிறம்}]} \right)$க் கொடுக்கப்பட்ட கரைசலின் pH மதிப்பை நேராகக் கணக்கிடுகிறார்கள்.

பிரிகை மின்னழுத்தம் (Decomposition potential) :- இரண்டு பிளாட்டினம் மின்முனைகளை (E,E'), ஒரு மின்பகுபொருள் கரைசலில் படம் 12-19 இல் காட்டியபடி வைத்துக் குறைந்த மின்னழுத்தத்திற்கு உட்படுத்தினால் முதலில் மின்னோட்டம் இருக்காது. மின்னழுத்தத்தைக் கூட்டினால் குறிப்பிட்ட மின்னழுத்தத்திற்குப் பிறகு



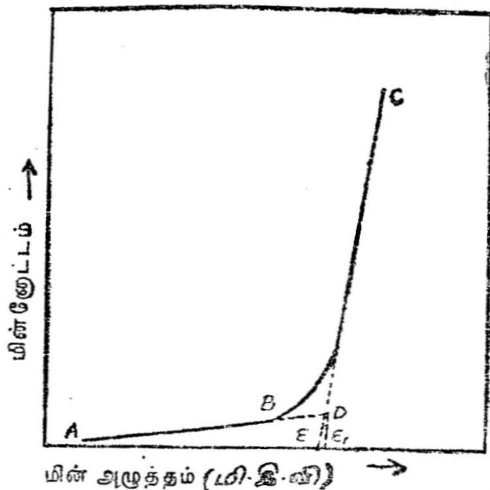
பிரிகை மின் அழுத்தம்

படம் 12.23

வரைகோட்டின்படி செங்குத்தாக மின்னோட்டம் கூடி **ஓம்விதி** (Ohm's law)க்குக் கீழ்ப்படிகிறது. இந்த எல்லை மின்னழுத்தம் 'பிரிகை மின்னழுத்தம்' என அழைக்கப்படுகிறது. இது மின்முனைக்கு தகுந்தவாறும் மின்பகு பொருளுக்குத் தகுந்தவாறும் மாறுகிறது.

நார்மல் கரைசலில் HCl, HBr, HI யைத் தவிர மற்ற வீரிய அமிலங்களும் வீரியகாரங்களும் பிளாட்டினம் மின்முனையைப்

பயன்படுத்தும்பொழுது பிரிகை மின்னழுத்தம் 1·7 வோல்ட்டாக விருக்கிறது. பிரிகை மின்னழுத்தம் மின்பகுப்பால் உண்டாகும் வினைபொருள்களின் பின்னியங்கு மின்விசை (back e.m.f.) யாலும் முனைவுகொள் வினைவாலு (polarisation) மானது. அமிலகாரங் களின் மின்பகு வினைபொருள்கள் ஹைட்ரஜனும் ஆக்சிஜனு



பிரிகை மின் அழுத்தம்

படம் 12·24

மாகும். இவ்விரண்டும் மின்முனைகளில் தங்குவதாலுண்டாகும் பின்னியங்கும் மி.இ.வி. 1·27 வோல்ட்; முனைவுகொள் வினைவால் 0·43 வோல்ட் இடர்ப்படுகிறது. ஆகமொத்தம் 1·7 வோல்ட்டும் பின்னேக்கி இயங்குகிறது. இதை எதிர்க்கவே பிரிகையழுத் தத்தை 1·7 வோல்ட்டாகப் பயன்படுத்த வேண்டியிருக்கிறது.

முனைவுகொள் வினைவு (Polarization) :—இது இருவகைப் படும் (அ) அடர்வு முனைவுகொள் வினைவு (concentration polarization) (ஆ) மிகை மின்னழுத்தம் (Overvoltage)

அடர்வு முனைவுகொள் வினைவு மின்முனைகளைச்சுற்றி அடர்வு மாறுபடுவதால் ஏற்படுகிறது. பல மின்முனைகளில் நேர்மின்முனை யைச் சுற்றி மின்முனை கரைவதால் அடர்வு கூடுகிறது. எதிர்மின் முனையைச் சுற்றி அயனிகள் மின்முனையின்மேற் படிவதால் அடர்வு குறைகிறது. இதனால் அடர்வு மின்கலம் (concentration cell) ஒன்று உள்ளேயே உருவாகி எதிர்த்திசையில் மி.இ.வி.யைக் கொடுக்கிறது. இதை நீக்க வெப்பநிலையைக் கூட்டி மின்பகுளிக்

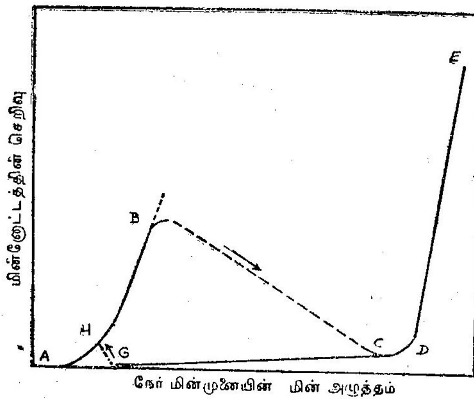
கரைசலை (electrolytic solution)க் கலக்கியால் நன்றாகக் கலக்க வேண்டும்.

மிகை மின்னழுத்தமென்பது எடுத்துக்கொண்ட மின்முனை ஒரு வினைக்கு மீள் தன்மையுள்ளதாக விருக்கும்பொழுது இருக்கும் மின்னழுத்தத்திற்கும் அவ்வினையைப் புரியச் செய்யவேண்டிய அளவு மின்னழுத்தத்திற்குமுள்ள வேறுபாடாகும். ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தமானது புதிதாகப் பிளாட்டினம் பூசப்பட்ட பிளாட்டினம் மின்முனை (electrode)யில் குறைந்திருக்கும்: சில்வர், மெர்குரி பிஸ்மத் உலோக மின்முனைகளில் மிகக் கூடியது. இம் மின்முனைகள் ஹைட்ரஜனுடன் மீளாத்தன்மை (Irreversible) யுடையவை.

$$E_{\text{மிகைமின்னழுத்தம்}} = a + b \log C$$

a, b மாறிலிகள் (மின்முனையைச் சார்ந்தது)
C-மின்னோட்ட அடர்வு (Current density)

செயலறு நிலை (Passivity):—இது நேர்மின்முனையை (anode)ச் சார்ந்தது. பிளாட்டினம் தங்கம் போன்றவை அவைகளின் உப்புக் கரைசலில் நேர்மின்முனையாக விருந்தாற் கரைவதில்லை. ஆக்சிஜன் வாயு நேர்மின்முனை வழியாக வெளியே தள்ளப் படுகிறது. காப்பர், சின்க் போன்ற உலோகங்கள் நேர்



நேர் மின்முனை செயலறுநிலை

படம் 12.25

மின் முனையாக விருந்தால் அவை கரைகின்றன. இரும்பு, கோபால்ட்டு, நிக்கல் போன்றவை அவைகளின் உப்புக் கரைசலில் நேர்மின் முனைகளாக விருந்தால் முதலில் மின்னழுத்தம் கூடக்கூட மின்னோட்டம் கூடுகிறது. நேர்மின்முனை கரை

கிறது. பிறகு கரைவது குறைந்து மின்னோட்டம் குறைகிறது. பிறகும் மின்னழுத்தத்தைக் கூட்டிய வண்ணமிருந்தால் மின்னோட்டம் மீண்டும் கூடி ஆக்சிஜனை நேர்மின் முனையிலிருந்து கொடுக்கிறது. இதிலிருந்து இவ்வுலோகம் தற்காலிகமாக வீரியமுள்ள மதிப்புமிக்க (noble) உலோகத்தன்மையை (பிளாட்டினம், தங்கம் போல்) அடைகிறது. இதற்குச் 'செயலறுநிலை' என்று பெயர். நிக்கல் மற்ற இரண்டையும் (இரும்பு, கோபால்ட்டு)விட எளிதாகக் காரக் கரைசலில் செயலறுநிலையை அடைகிறது. ஆக்ஸிசன் ஏற்றும் காரணிகள் (Oxidising agents) செயலறுநிலையை அடைய உதவுகின்றன. உலோகத்தின் மேல் மிக மெல்லிய ஆக்சைடு ஏடு (Oxide film) படிவதால் செயலறுநிலை ஏற்படுகிறது என இப்பொழுது தெரியவருகிறது.

செயலறுநிலையை அடைந்த உலோகத்தை மீண்டும் செயலுள்ள நிலையை அடையச் செய்யச் சுத்தியால் அடித்தோ உலோகத்தை எதிர்மின் முனையாக்கியோ கரைசலில் வைத்துப் பிளாட்டினத்தால் கீறியோ மாற்றலாம். ஹாலைடு (halide) அயனிகளும் மாற்று மின்னோட்டமும் செயலறு நிலையைத் தடுக்கின்றன.

வேதிச் செயலறு நிலைக்கும் இச் செயலறு நிலைக்கும் உலோகத் தன்மையில் வேறுபாடில்லை. இரும்பு, குரோமியம், நிக்கல் போன்ற உலோகங்களில் ஒன்றை அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தில் அமிழ்த்திச் சிறிதுநேரம் கழித்து எடுத்து நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தில் வைத்தால் வினைபுரிவதில்லை. ஏனெனில் இவ்வுலோகங்கள் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தால் வேதிச் செயலறு நிலையை (chemical passivity) அடைந்துவிட்டன. செயலுள்ள நிலையைத் திருப்பிப்பெறச் சுத்தியால் அடிக்கலாம் அல்லது ஆணியாற் கீறலாம். மின்பகுளிக் கரைசலில் அமிழ்த்திப் பிளாட்டினத்தால் கீறினாலும் போதுமானது.

உலோக அரிப்பு (Corrosion of metals):

வாயு மண்டலத்திலுள்ள SO_2, CO_2, NO போன்ற வாயுக்கள் உலோகத்துடன் வேதிவினைபுரிந்து உலோக அரிப்பைக் கொடுக்கின்றன. இதைத் தவிர மின் வேதியியல் அரிப்பு (electrochemical corrosion)ம் ஏற்படுகிறது. இது மூன்றுவித காரணங்களாலானது (அ) H_2 வெளிவரும் அரிப்பு (ஆ) முனைவுகொள் வினைவு தடுப்பியால் (Depolarizer) உண்டாகும் அரிப்பு (இ) வேறுபட்ட ஆக்சிஜன் சேர்க்கையால் உண்டாகும் அரிப்பு.

Eo மதிப்பை நேர்குறி (positive)யுடன் பெற்றுள்ள உலோகம் நீரிலிருந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றும் தன்மையதாகும். இதன்படி நீரில் சின்க் கரையவேண்டும், ஹைட்ரோக் குளோரிக்

அமிலத்தில் லெட் கரையவேண்டும். இவை யிரண்டும் நடைபெற வில்லை. ஏனெனில் இவ் விரண்டு உலோகத்திற்கும் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் (Hydrogen overvoltage) கூடியதாகும் ஆனல் தூய்மையற்ற சின்க்கிற்கு ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் குறைவு. ஆகையால் அது எளிதாக நீர்த்த அமிலத்தில் கரைகிறது.

காப்பரின் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் குறைவாதலால் சின்க்குடன் காப்பர் சல்பேட்டுக் கரைசலைச் சேர்த்தாலோ காப்பர் உலோகத்தை அத்துடன் இணைத்தாலோ மிக நீர்த்த அமிலத்திலும் சின்க் கரைகிறது. தனியாக விருக்கும்பொழுது தூய்மையான சின்க் நீர்த்த அமிலத்திற் கரைவதில்லை. இதற்கு ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தமே காரணம். மெர்க்குரியை சின்க்குடன் சேர்த்தால் சின்க் கரைவதில்லை. ஏனெனில் மெர்க்குரியின் ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் கூடுதலானது.

ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் என்பது ஹைட்ரஜனை H_2-வாக வெளியேற்றப் பயன்படும் கூடுதலான மின்னழுத்தமாகும்.

வாயுமண்டலத்திலுள்ள ஆக்சிஜன் ஹைட்ரஜனுடன் வினை புரிந்து அதை நீக்கிவிடலாம். ஆக்சிஜனை முனைவுகொள் வினைவைத் தடுக்கும் கரணி (Depolarizer) எனக் கூறலாம். இரும்பை ஈயத்தால் முலாம் பூசி அரிப்பிலிருந்து தடுக்கலாம். ஈயத்திற்கு ஹைட்ரஜன் மிகை மின்னழுத்தம் மிகுதி. ஆனல் சிறிது ஈயம் நீங்கிய இடத்தில் இரும்பும் ஈயமும் இருமின்முனையாகி ஈயத்தில் காணப்படும் ஹைட்ரஜனை வாயு மண்டல ஆக்சிஜனை நீக்கிவிடுவதால் அரிப்பு சாதாரண இரும்புத் தகட்டில் ஏற்படுவதைவிட மிகுதியாக நடக்கிறது.

உலோகத்தில் தானகவே அரிப்பு ஏற்படுவதுமுண்டு. உலோகத்தின் சிறிய படிகமும் நசுங்கப்பட்ட இடமும் கீறப்பட்ட இடமும் நேர்மின் முனையாக நடந்துகொண்டு கரைவதே இதற்குக் காரணம்.

ஆக்சிஜன் மிகுதியாகப் படும் இடம் நேர்மின் முனையாகி விடுகிறது என்பதைப் பின்வருமாறு மெய்ப்பிக்கலாம். ஒரு முகவையில் NaCl கரைசலை எடுத்துக்கொண்டு நடுவில் ஒரு நுண்துளை மலிந்த (porous) குழாயை வைக்கவேண்டும். இரண்டிலும் இரும்புக் கம்பிகளை அமிழ்த்தவேண்டும். மின்னோட்டமானி (galvanometer)யை இரண்டிற்குமிடையே கம்பியாற் சேர்க்க வேண்டும். முதலில் மின்னோட்டமானியின் முள் நகராது. ஆக்சிஜனையோ காற்றையோ நடுவிலிருக்கும் குழாயினுள் கொப்புளிக்க விட்டுச் சிறிது நேரத்தில் மின்னோட்ட மானியின் முள் நகர்ந்து

மின்னோட்டத்தைக் காட்டுகிறது. ஆக்சிஜனுடன் இருக்கும் கம்பி நேர்மின் முனையாக விருக்கிறது.

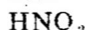
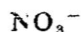
) . அமில காரக் கொள்கைகள் (Theory of acids and bases) :

பழைய கொள்கையின்படி அமிலமென்பது ஹைட்ரஜன் அயனியைத் தரும் பொருளாகும். உப்பு மூலமென்பது ஹைட்ராக்சைடு அயனியைத் தரும் பொருளாகும். இவ் விரண்டையும் நடுநிலையாக்கினால் உப்பும் நீரும் கிடைக்கிறது. இக் கொள்கை நீரிய (aqueous) கரைசலுக்குப் பெரிதும் பொருத்தமாகும். ஆனால் நீரற்ற கரைசலுக்கு எப்பொழுதும் பொருந்தாது.

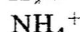
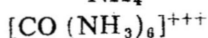
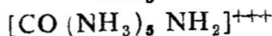
புதிய கொள்கைகளுட் சிறந்தவை (1) **பிரான்ஸ்டெட்-லௌரிக் கொள்கை** (2)**லூயிக் கொள்கை.**

3 (1) **பிரான்ஸ்டெட்-லௌரி அமில-உப்பு மூலக்கொள்கை** (Bronsted-Lowry concept of acids and bases) :

1923 ஆம் ஆண்டில் **பிரான்ஸ்டெட், லௌரி** என்னும் இரு விஞ்ஞானிகள் இக் கொள்கையை வெளியிட்டனர். இதன்படி ஹைட்ரஜன் அயனியைக் (proton) கொடுக்கவல்ல சேர்மம் அமிலமாகும். ஹைட்ரஜன் அயனியை ஏற்கவல்ல சேர்மம் உப்பு மூலமாகும். அமிலத்தில் ஹைட்ரஜனை இழந்தபிறகு எஞ்சியிருக்கும் அயனி இணை உப்புமூலம் (Conjugate base) என்னும் பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது.

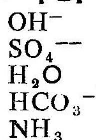
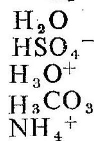
பிரான்ஸ்டெட் அமிலம்	**இணை உப்புமூலம்**
 HCl	 Cl^-
 HNO_3	 NO_3^-

HCl, HNO_3 முதலியவை பழைய கொள்கை (**அர்ரீனியஸ் கொள்கை**)யின் படியும் அமிலங்களேயாகும். கீழே கொடுக்கப்பட்டவை **அர்ரீனியஸ் கொள்கைப்படி** அமிலங்கள் அல்ல. ஆனால் **பிரான்ஸ்டெட்-லௌரி கொள்கைப்படி** அமிலங்களாகும்.

அமிலம்	**இணை உப்புமூலம்**
 H_2O	 OH^-
 NH_4^+	 NH_3
 $[CO\,(NH_3)_6]^{+++}$	 $[CO\,(NH_3)_5\,NH_2]^{+++}$

பிரான்ஸ்டெட்டின் உப்பு மூலங்கள் எதிர் மின் அயனிகளும் நடுநிலை மூலக்கூறுகளும் பிரான்ஸ்டெட்டின் உப்பு மூலங்களாகும் புரோட்டான் சேர்ந்தபிறகு அச் சேர்மம் இணை அமிலமென அழைக்கப்படுகிறது.

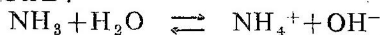
உப்பு மூலம் **இணை அமிலம்**

உப்பு மூலம்	இணை அமிலம்
OH^-	H_2O
SO_4^{--}	HSO_4^-
H_2O	H_3O^+
HCO_3^-	H_2CO_3
NH_3	NH_4^+

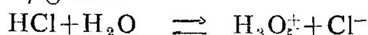
இக் கொள்கையின்படி ஒரு இனம் அமிலத் தன்மையைக் காட்ட வேண்டுமானால் அதனுடைய புரோட்டானை எடுத்துக்கொள்ள ஓர் உப்பு மூலம் ஆயத்தமாக இருக்கவேண்டும். ஒரு இனம் காரத் தன்மையைக் காட்டவேண்டுமானால் அதற்குப் புரோட்டானைக் கொடுக்க ஒரு அமிலம் வேண்டும். கரைப்பான்களே இது போலப் புரோட்டான் கொடுப்பிகளாகவும் (Donors) வாங்கிகளாகவும் (acceptors) இருக்கப் பயன்படுகின்றன. நீரானது புரோட்டானைக் கொடுக்கவும் வாங்கவும் வல்லது. ஆகையால் அது ஓர் ஈரியல் புள்ள கரைப்பான் (amphoteric or amphiprotic solvent) ஆகும்.

நீர் ஒரு அமிலம் :—



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

நீர் ஒரு உப்பு மூலம் :—



$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

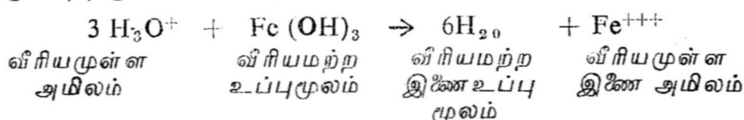
கரைப்பான்களின் தன்மைக்குத் தகுந்தவாறு அமிலகாரங்களின் வீரியம் மாறும். அமோனியா போன்ற கரைப்பானில் எல்லா அமிலங்களும் தங்கள் வீரியத்தைப் பெருக்கிக் கொள்கின்றன. அசெடிக் அமிலம்கூட அமோனியாக் கரைசலில் வீரியமுள்ள அமிலமாகி அயனியாதலைக் கூட்டுவதைக் காண்கிறோம்.

இது போலவே அசெடிக் அமிலத்தைக் கரைப்பானாகக் கொண்டு அமிலங்களைக் கரைத்தால் வீரிய அமிலங்கள்கூட முழுமையாக அயனியாக்கப் படுவதில்லை. இது போன்று ஒப்பிட்டதில் $HClO_4$ மிக வீரியமுள்ள அமிலமாகவும் அடுத்து HBr, H_2SO_4, HCl, HNO_3 முதலியவை முறைப்படி வீரியத்தில் குறைந்தும் காணப்படுகின்றன. HNO_3 மிகக் குறைந்த அளவே அயனியாகிறது.

6. **நீரால் பகுப்பும் பிரான்ஸ்டெட் கொள்கையும்** :—வீரியமற்ற அமிலத்தின் இணை உப்புமூலம் வீரியமுள்ளது. நீர் ஒரு வீரியமற்ற அமிலம். அதன் இணை உப்புமூலமான OH^- அயனி வீரியமுள்ளது. அசெடிக் அமிலம் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் குறைந்தது. இணை உப்புமூலமான அசெடேட்டு அயனி இணை உப்புமூலமான குளோரைடு அயனியைவிட வீரியம் மிகுந்தது. சோடியம் அசெடேட்டுக் கரைசல் நீரால் பகுப்பால்

காரத்தன்மையுடையதாக வுளது என்பது பழைய கொள்கையின் படி விளக்கமாகும். **பிரான்ஸ்டெட் கொள்கைப்படி** அசெடேட்டு அயனி வீரிய இணை உப்புமூலமாக விருப்பதால் கரைசல் காரத் தன்மை மிகுந்ததாகவுளது.

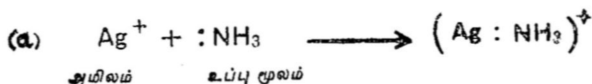
ஃபெரிக் குளோரைடுக் கரைசல் அமிலமாக விருக்கிறது. பழைய கொள்கையின்படி நீரால் பகுப்பையே காரணமாகக் காட்டுகிறோம். ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்சைடின் இணை அமிலம் பெர்ரிக் அயனியாகும். ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்சைடு வீரியமற்ற உப்புமூலமாதலால் அதன் இணை அமிலம் வீரியமுள்ளதாக விருக் கிறது. இதுவே ஃபெரிக் குளோரைடுக் கரைசல் அமிலமாக விருப்பதற்குக் காரணம் (**பிரான்ஸ்டெட் கொள்கையின்படி**).

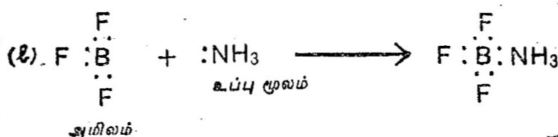


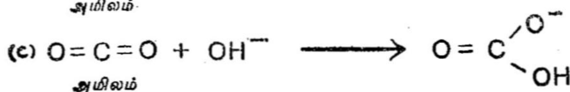
(2) **லூயியின்—அமில-உப்புமூலக் கொள்கை** (Lewis 'concept of acids and bases') :—*1923*ஆம் ஆண்டிலேயே ஜி. **என். லூயி** என்பவர் அமில, உப்புமூலத்திற்கு ஒரு புது வரைவிலக் கணத்தைத் தந்தார். அதன் சிறப்பு *1938* ஆம் ஆண்டிற்குப் பிறகே உணரப்பட்டது. இதன்படி

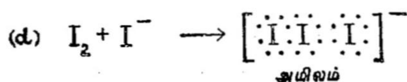
'அமிலம் என்பது எலெக்ட்ரானைப் பெற்றுக்கொள்ளும் இயல் புடைய பொருள் (acceptor); உப்புமூலம் என்பது எலெக்ட்ரானை மற்றவைகளுக்குக் கொடுக்கும் இயல்புடைய பொருள் (Donor)'.

லூயி அமிலங்கள் :—(அ) நேர்மின் அயனிகளும் (ஆ) வெளி யில் எட்டுக்கும் குறைவான எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்ற மூலக்





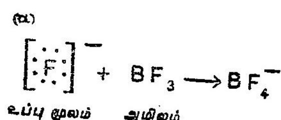




கூறுகளும் (இ) இரட்டைப் பிணைப்புள்ள (C = C யைத் தவிர) மூலக் கூறுகளும் (ஈ) எட்டு எலெக்ட்ரான்களுக்குமேல் வைத்திருக்கும் நடுவிலுள்ள உப்பீனி அணுக்களும் இக்கொள்கையின்படி அமிலங்களாகும். எடுத்துக்காட்டுக்கள் :—

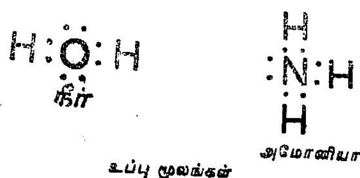
லூயி அமிலத்தின் மறுபெயர் எலெக்ட்ரான் கவர்கரணி (Electrophilice re-agent) யாகும்.

லூயி உப்பு மூலங்கள் (அ) எதிர்மின் அயனிகள் (ஆ) C = C பிணைப்புள்ள மூலக்கூறுகள் (இ) பிணைப்பிற் சேராத எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளை (unshared electron pairs)க் கொண்ட மூலக் கூறுகள் முதலியவை இக்கொள்கையின்படி உப்புமூலங்களாகும்.



(ஆ) லூயி அமிலங்களான BF_3, $Al\,Br_3$ முதலியவை பென்சீனிலும் ஆலிஃபைனிலும் கரைகின்றன. இதிலிருந்து C = C பிணைப்பையுடைய ஆலிஃபைனும் பென்சீனும் உப்பு மூலமாக வினை புரிகின்றன என்று கொள்ளவேண்டும்.

(இ) நீர் மூலக்கூறில் பிணைப்பிற் சேராத எலெக்ட்ரான் இரட்டை இரண்டும் அமோனியா மூலக்கூறில் பிணைப்பிற் சேராத எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஒன்றும் இருக்கிறது. இவை இரண்டும் லூயி உப்பு மூலங்கள்.



உப்புமூலங்களை கருகவர் கரணி (Nucleophilic re-agent) என்றும் அழைக்கலாம்.

பிரான்ஸ்டெட்—லௌரிக் கொள்கையை லூயிக் கொள்கையின் பகுதி என்று கொள்ளலாம். உலோக இயலிலும் (Metallurgy), பீங்கான் இயலிலும் (ceramics) மிக்கவெப்ப நிலையில் நடக்கும் வினைகளுக்கும் **லூயிக் கொள்கை** பொருந்தும்.

1939-ஆம் ஆண்டில் ஊசனுவிச் (Usanovich) என்னும் விஞ்ஞானி ஒரு புதிய அமில—உப்புமூலக் கொள்கையை வெளி

யிட்டார். இதற்கு 'நேர்மின்—எதிர்மின் கொள்கை, (positive—negative theory) என்று பெயர். எலெக்ட்ரான் அல்லது எதிர் மின் அயனியைக் கவரும் தன்மையின் அடிப்படையிலிருந்து ஒரு அமிலத்தின் காரத்தன்மை (Basicity) அளக்கப் படுகிறது. **பிரான்ஸ்டெட் அமில காரக் கொள்கையில்** புரோட்டான் இட மாற்றம் அடைகிறது. புதிய ஆக்சிஜன் ஏற்ற ஒடுக்கக் கொள் கையில் எலெக்ட்ரான் இடமாற்றம் அடைகிறது. எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மை (electrophilic character) யின் பிரதிபலிப்பே அமிலத் தன்மையும் ஆக்சிஜன் ஏற்றியின் தன்மையுமாகும்.

அமில – கார வினைவேகமாற்றிகள் (acid - base catalysts):— எஸ்டரை நீரால் பகுக்கும்பொழுது ஹைட்ரோக் குளோரிக் அமிலம் வினைவேகமாற்றியாகவும் எஸ்டரை அமோனியாக் கரை சலால் பகுக்கும்பொழுது (ammonolysis) அமோனியா உப்புக்கள் வினைவேக மாற்றியாகவும் பயன்படுகின்றன. இவை **பிரான்ஸ் டெட் லௌரி** அமிலகாரக் கொள்கையின் கீழ் ஹைட்ரஜன் அயனியின் துணை கொண்டு விளக்கப்படுகின்றன.

லூயி அமில-காரக்கொள்கையால் விளக்கப்படும் அமிலகார வினைவேகமாற்றிகள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன :

வினைகள்	வினைவேகமாற்றிகள்
(i) ஃபிரீடல்-கிராப்ட்ஸ் வினை	BF_3, $AlCl_3$, HF, H_2, SO_4
(ii) ஹாலஜனேஷன் (Halogenation)	Fe Br_3, $SbCl_5$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$
(iii) கானிசாரோ வினை	OH^-
(iv) பென்சாயின் கண்டென்சேஷன்	CN^-

கரிம அமில-காரங்களின் வீரியமும் அவைகளின் அமைப்பும்

தூண்டு விளைவு (Inductive Effect)

கார்பாக்சிலிக் அமிலத்திலிருந்து ஹைட்ரஜன் அயனியின் பிரிகைக்கு உதவும் எவ்வமைப்பும் அவ்வமிலத்தின் வீரியத்தை அதிகரிக்கும்.

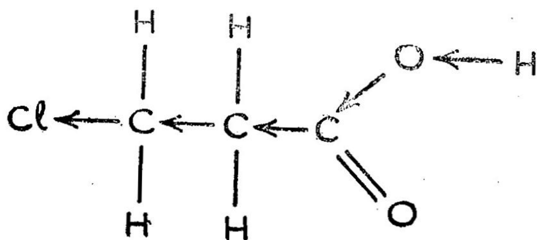
அமிலம்	PK
CH_3 COOH	4.8
CH_3 'CH_2' COOH	4.88
O_2C^- CH_2^- COOH	5.69

$H_3N^+(CH_2)_4$ COOH	4.27
HO – CH_2 – COOH	3.83
Cl – CH_2 – COOH	2.86
$(CH_3)_3$ N^+, CH_2, COOH	1.83
Cl_3 C COOH	0.65

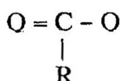
நேர்மின்சுமையை மூலக்கூறுவில் புகுத்தினல் எலெக்ட்ரானை தன்னகத்தே இழுத்து ஹைட்ரஜன் அயனியாகப் பிரிவதை சுலபமாக்குகிறது, புகுத்தப்பட்ட தொகுதி கார்பாக்சிலிக் தொகுதிக்கு அருகிலிருக்கும்போது இவ்விளைவு அதிகமாகவும், தூரத்தே போகப்போக குறைவாகவும் காணப்படுகிறது. காட்டாக $(CH_3)_3N^+-CH_2-COOH$ என்ற அமிலம் $H_3N^+(CH_2)_4$ COOH யைவிட அதிக வீரியமாக விருப்பதற்கு இதுவே காரணம்.

எதிர்மின் சுமையை மூலக்கூறுவில் புகுத்தினல் ஹைட்ரஜன் அயனியை நீக்குவதற்கான ஆற்றல் அதிகமாகிறது. அதாவது நீக்குவது கடினமாகிறது. அமிலத்தின் வீரியம் குறைகிறது. காட்டாக $-O_2C-CH_2-COOH$ அமிலத்தின் PK மதிப்பு 5.69 ஆகும்.

தூண்டு விளைவுகள் அயனிகளின் மின்சுமைகளால் மட்டுமல்லாது மூலக்கூறுவினுள் விளையும் 'இருமுனையி'களாலும் உண்டாகலாம். நைட்ரஜன், ஆக்சிஜன் இலேசான ஹாலஜன் அணுக்கள் முதலியவைகளிடையே தடுப்பை மீறி உட்கருவின் மின்சுமை வெளிவீசுவதால் எலெக்ட்ரானை தன்னகத்தே இழுக்கின்றன. கார்பன் அணுவும் ஹைட்ரஜன் அணுவும் இம்மாதிரி இழுப்பதில்லை. HO – CH_2 – COOH, Cl, CH_2, COOH, முதலிய அமிலங்கள் அசெட்டிக் அமிலத்தைவிட வீரியமாக விருப்பதற்கு இதுவே காரணம். சங்கிலித்தொடர் முழுவதும் எவ்வாறு எலெக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி நடைபெறுகிறதென்பதை கீழ்வருமாறு காட்டலாம்.



கீட்டோ தொகுதி மற்ற தொகுதிகளைக் காட்டிலும் மிகையாக வீரியத்தை அதிகரிக்கிறது. காட்டாக



என்ற அசைல் தொகுதியில் கார்போனைல் கார்பனுடனுள்ள ஒரு எலெக்ட்ரான் π எலெக்ட்ரானாகையால் இது மற்ற ஒற்றைப் பிணைப்பிலுள்ள σ எலெக்ட்ரான்களைவிட சுலபமாக முனைவு கொள்ளுகிறது.

அல்க்கைல் தொகுதிகளின் எலெக்ட்ரான் ஈர்ப்புத்தன்மை ஹைட்ரஜனைப் போலும் அதைவிட குறைவாகவும் இருப்பதால் அதை +I விளைவு என்பர் $-CH_3$, $-CH_2$ R –, CR_3 முதலியவை இதற்குச் சான்றாகும். இவைகளின் பதிலீட்டால் அமிலத்தின் வீரியம் குறையும்.

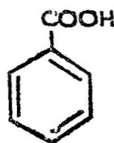
தெவிட்டாத கார்பன் அணுக்களின் ஈர்ப்புத்தன்மை அதிகம். Sp^2 பிணைப்பிலீடுபடும் (தெவிட்டாத கார்பன்) கார்பன் அணு Sp^3 பிணைப்பில் (தெவிட்டிய கார்பன்) ஈடுபடும் கார்பன் அணுவைவிட அதிகமான ஈர்ப்புத்தன்மையுடையது. மும்மைப் பிணைப்பில் ஈடுபடும் கார்பன் இதைவிட அதிக எலெக்ட்ரான் ஈர்ப்புத்தன்மையுடையது. இவைகளைக் கொண்ட தொகுதிகள் யாவும் –I விளைவைக் கொடுப்பதாக கொள்ளப்படுகிறது.

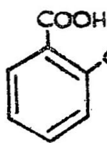
காட்டு $-NH_3^+$, $-COOH$, $-CHO$, $-NO_2$, $-F$, $-Cl$, $-OH$, $-CH=CH_2$, $-C\equiv C-H$. இவைகளின் பதிலீட்டால் அமிலத்தின் வீரியம் அதிகமாகும்.

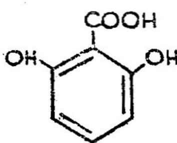
அமிலத்தின் வீரியத்தை அதிகரிக்கும் எலெக்ட்ரான் ஈர்ப்புத் தொகுதியை காரமான அமீன்மூலக்கூறுவில் ஹைட்ரஜன் அணுவுக்காக பதிலீடுசெய்தால் காரத்தின் வீரியம் குறையும். காட்டாக $(CF3)_3N$ என்ற சேர்மத்தில் காரத்தன்மை கிடையாது.

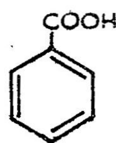
ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு:—இவ்விளைவுக்கு ஹைட்ரஜன் அணுவும் (நேர்மையம்) ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன் அல்லது ஃபுளோரின் அணுவும் (எதிர்மையம்) 2° Å இடைதூரத்தினுள்ளிருக்க வேண்டும். பென்சாயிக் அமிலத்தின் பிரிகை மாறிலியும் அதன்

– OH பதிலீட்டு சேர்மத்தின் பிரிகை மாறிலியும் கீழே ஒப்பிடப் படுகின்றன.









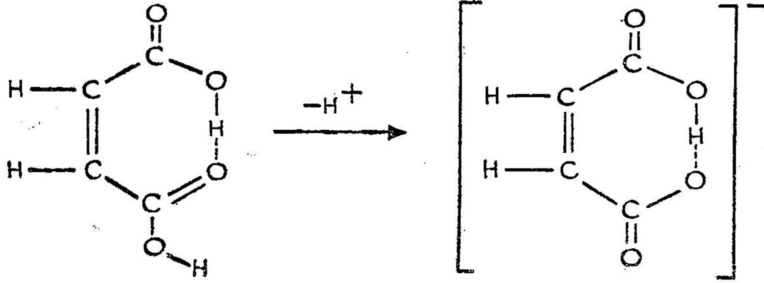
OH

$K \times 10^{-5}$ 6.3 105 5000 2.9

பென்சாயிக் அமிலத்தின் ஆர்த்தோ பதிலீட்டு அமிலங்களில் வீரியம் அதிகமாகவும், பாரா பதிலீட்டு அமிலத்தின் வீரியம் குறைவாகவும் இருக்கிறது. சேர்மம் IIல் ஃபீனால் தொகுதியின் ஹைட்ரஜன்முனை —COOH தொகுதிக்கு அண்மையிலிருப்பதால் கார்பாக்சி ஹைட்ரஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அடர்வை தன்னிடம் இழுத்து அதைப்பிரிகையுறச் செய்கிறது. 2,6, டை-ஹைட்ராக்ஸி பென்சாயிக் அமிலத்தில் III, இரு ஃபீனாலிக் தொகுதிகளும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பில் ஈடுபடுகின்றன. ஆகையால் அமிலத் தன்மை மிகவும் அதிகரிக்கிறது. ஆர்த்தோ இடத்தில் மீத்தாக்சி (CH_3O^-) தொகுதியை பதிலீடு செய்தால் அமிலத்தின் வீரியம் சுமார் 30சதவிகிதத்திற்கு குறைவாகவே அதிகரிக்கிறது. அத்தொகுதியில் அமில ஹைட்ரஜன் இல்லை ஆகையால் ஹைட்ரஜன் இணைப்பில் பங்கு கொள்ளமுடியவில்லை.

மெலியிக் அமிலம், டெட்ரா மெத்தில் சக்சினிக் அமிலம், டை எத்தில் மெலோனிக்அமிலம், போன்ற டை கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களில் ஒரு —COOH தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் அணுவுக்கும் மற்றொரு —COOH தொகுதியின் ஆக்சிஜன் அணுவுக்குமிடையே ஒரு மூலக்கூறுவினுள்ளேயே ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஏற்படுகிறது. இதனால் அவ்வமிலத்தின் முதல் அயனியாதல் மாறிலி சாலிசிலிக் அமிலத்தை (II)ப் போன்று மிகையாகிறது. எஞ்சியிருப்பது ஒரு எதிர்மின் சுமையுடைய வளைய அமைப்பாகி விடுவதால் இரண்டாம் அயனியாதல் மாறிலி மிகவும் குறைந்த மதிப்பை யுடையதாகிவிடுகிறது. டிரான்ஸ்ஃபியூமாரிக் அமிலத்தில் —COOH தொகுதிகள் நெருங்க முடியாமையால் அமிலத்தன்மை

அதிகரிப்பு அவ்வளவாக இல்லை. மெலியிக் அமிலத்தின் அமைப்பு கீழேதரப்பட்டுள்ளது.



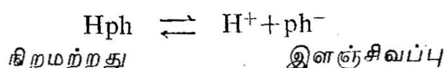
உடன் இசைவு விளைவு (Resonance Effect)

அரோமேட்டிக் சேர்மங்களில் இவ்விளைவு பாராசேர்மங்களில் மாத்திரமே அதிகம். பாரா சேர்மங்களில் தூண்டு விளைவை புறக்கணித்து விடலாம். இதற்கு காரணம் இடைதூரம் 4கார்பன் அளவு இருப்பதேயாகும். மெட்டா சேர்மங்களில் தூண்டுவிளைவு அதிகமாகவும் உடன் இசைவு விளைவு குறைவாகவும் தென்படுகிறது. ஆர்த்தோ சேர்மங்களில் தூண்டு விளைவும் அதிகம் 'உடன் இசைவு விளைவும்' அதிகம் அத்துடன் கொள்ளிட விளைவும் (Steric effect)ம் தலைகாட்டுகிறது. இணைஅமைப்பில் (Conjugate System) எலெக்ட்ரான் அடர்வைக்கொடுக்கும் தொகுதிகளை +R என்றும், எலெக்ட்ரான் அடர்வைத் தன்னிடம் இருப்பவைகளை −R என்றும் பெயரிடுவது வழக்கம். பென்சாயிக் அமிலத்தைவிட P ஹைட்ராக்சி பென்சாயிக் அமிலம் வீரியம் குறைவாக இருப்பதற்கு காரணம் OH தொகுதியின் +R விளைவு −I விளைவைவிட அதிகமாக −COOH தொகுதியை பாதிப்பதேயாகும். இவ்விரு விளைவுகளும் தலைகீழாக காணப்படும் M ஹைட்ராக்சி பென்சாயிக் அமிலம் பென்சாயிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் அதிகமானதாகும். P CH_3 தொகுதி M−CH_3 தொகுதியை விட பென்சாயிக் அமிலத்தின் அமிலத்தன்மையை குறைக்கிறது. இக்தொகுதியின் எலெக்ட்ரானை எதிர்த்துத் தள்ளும் பண்புதூண்டு விளைவாலும் இணை விளைவாலும் நேருவதே இதற்குக் காரணம்.

நிறங்காட்டிகளின் கொள்கைகள் (Theory of indicators)

நிறங்காட்டிகளின் கொள்கைகளிற் சிறந்தவை இரண்டு; (1) **ஆஸ்டுவால்டு** (Ostwald) **கொள்கை** (2) **குவினாய்டு** (Quinonoid) **கொள்கை**

௫ (1) **ஆஸ்டுவால்டு கொள்கை :** பினால்ப்தலீனை Hph என்று எழுதினால் அதன் அயனியாதலைக் கீழ்க் கண்டவாறு விளக்கலாம்.



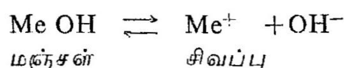
$$Hph \rightleftharpoons H^{+} + ph^{-}$$

நிறமற்றது இளஞ்சிவப்பு

பினால்ப்தலீனை அமிலத்துடன் சேர்த்தால் நிறமற்றதாக உளது. ஏனெனில் அமிலத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன் அயனி மேலேயுள்ள சமநிலையில் பொது அயனி விளைவினால் (common ion effect) வினையை இடதுபக்கம் நோக்கி நகரச்செய்து Hphஐ அயனியாகாமல் தடுக்கிறது.

காரக் கரைசலுடன் பினால்ப்தலீனைச் சேர்த்தால் இளஞ்சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. காரக் கரைசலிலுள்ள OH^{-} அயனி மேலேயுள்ள சமநிலையின் H^{+} அயனியுடன் வினைபுரிந்து நீரைக் கொடுக்கிறது. இதனால் H^{+} அயனி நீக்கப்படுகிறது. இதனை ஈடுசெய்யச் சமநிலை வலதுபக்கம் நோக்கி நகர்ந்து அயனியாதலைக் கூட்டி ph^{-} அயனிகளை மிகுந்த அளவில் தருகிறது. ph^{-} அயனிகளே இளஞ்சிவப்பு நிறத்திற்குக் காரணம்.

இது போன்றே மீதைல் ஆரஞ்சு நிறமாற்றத்தையும் விளக்கலாம். மீதைல் ஆரஞ்சு ஒரு வீரியமற்ற காரமாதலால் அதை Me OH என எழுதலாம். இது மஞ்சள் நிறமுடையது.



$$Me\,OH \rightleftharpoons Me^{+} + OH^{-}$$

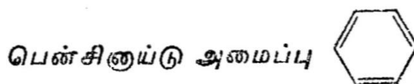
மஞ்சள் சிவப்பு

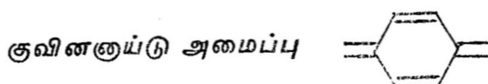
Me OH-ஐ அமிலத்துடன் சேர்த்தால் அமிலத்தின் H^{+} அயனி மேலேயுள்ள சமநிலையில் OH^{-} அயனியுடன் வினைபுரிந்து நீராக மாற்றி அதை நீக்கிவிடுகிறது. இதனால் சமநிலை வலதுபக்கம் நகர்ந்து மிகுந்த அளவில் Me^{+} அயனியைத் தருகிறது. இதுவே சிவப்பு நிறத்திற்குக் காரணம்.

Me OH-ஐ காரக் கரைசலுடன் சேர்த்தால் காரத்தின் OH^{-} அயனி மேலுள்ள சமநிலையை இடதுபக்கம் நோக்கி நகரச் செய்கிறது. இதனால் Me OH-ன் அயனியாதல் (ionization) குறைந்து Me^{+} அயனியின் அளவும் குறைகிறது. இதனால் கரைசல் மஞ்சள் நிறத்தைக் கொடுக்கிறது.

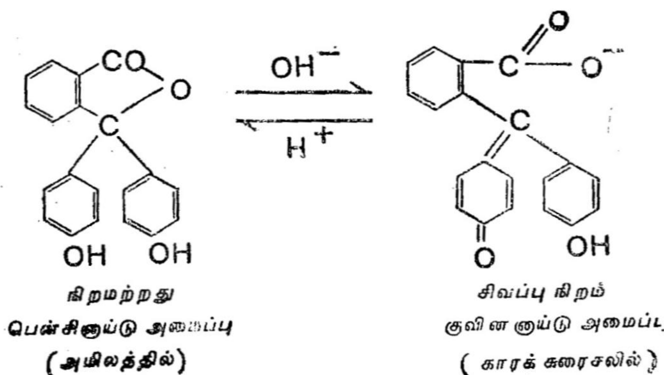
(2) **குவினாய்டுக் கொள்கை** அங்ககச் சேர்மங்களின் நிறத்தின் காரணத்தைக் கண்டறிய முயன்றபொழுது பென்சீன் வளையமுள்ளவை நிறமற்றவை என்றும் குவினாய்டு உள்ள

மைப்பு உள்ளவை நிறமுடையவை என்றும் தெரியவந்தது. இதை அடிப்படையாகக் கொண்டு அமிலகார நிறங்காட்டிகளின் நிற மாற்றத்தை விளக்கலாம்.





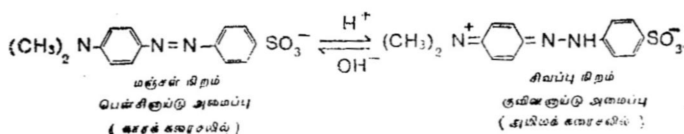
நிறங்காட்டிகளில் பென்சினாய்டு வடிவத்திற்கு குவினனாய்டு வடிவத்திற்குமிடையே ஒரு இயங்கு சமநிலை (Tautomerism) உள்ளது. இது pH மதிப்புக்குத் தகுந்தவாறு மாறுகிறது. பினால்ப்தலீன் நிறங்காட்டி அமிலத்தில் பென்சினாய்டு அமைப்பை யுடையதாக விருக்கிறது. காரக் கரைசலில் குவினனாய்டு அமைப்பை யுடையதாகவுளது.



நிறமற்றது
பென்சினாய்டு அமைப்பு
(அமிலத்தில்)

சிவப்பு நிறம்
குவினனாய்டு அமைப்பு
(காரக் கரைசலில்)

மீதைல் ஆரஞ்சு நிறங்காட்டியும் இரு இயங்கு சமநிலை அமைப்புக்களில் காணப்படுகிறது. காரக் கரைசலில் பென்சினாய்டு அமைப்பைக் கொண்டு மஞ்சள் நிறமுடையதாகவும் அமிலக் கரைசலில் குவினனாய்டு அமைப்பைக் கொண்டு சிவப்பு நிறமுடையதாகவும் காணப்படுகிறது.



மஞ்சள் நிறம்
பென்சினாய்டு அமைப்பு
(காரக் கரைசலில்)

சிவப்பு நிறம்
குவினனாய்டு அமைப்பு
(அமிலக் கரைசலில்)

வினாக்கள்

1. ஃபாரடேயின் மின்பகுப்பு விதிகள் யாவை ? விளக்குக.

2. குறிப்பு எழுதுக :— (அ) நியம அளவு மின்கடத்துத்திறன் (ஆ) கல மாறிலி (இ) அயனிகளின் நகர்வு வேகம்

3. மின்பெயர்ச்சி எண் என்றால் என்ன பொருள் ? அதைக் கணக்கிடும் வழிகள் யாவை ?

4. அர்ரீனியஸ் அயனி விதியையும், டிபை—ஹீக்கல் அயனி விதியையும் விளக்குக. வேறுபாடுகள் யாவை ?

5. மிகக் குறைவாகக் கரையும் உப்புக்களின் கரைதிறனை எவ்வாறு மின் கடத்துத்திறன் முறையாற் கணக்கிடலாம் ?

6. நீரின் அயனிப் பெருக்கத்தை அடையும் முறைகள் யாவை? விளக்குக

7. நீரால் பகுப்பு என்றால் என்ன பொருள் ? நீரால் பகுப்பின் வீதத்தைக் கண்டுபிடிக்கும் முறையில் இரண்டினை விளக்குக.

8. கரைதிறன் பெருக்கம் பண்பறி முறையில் எவ்வாறு உதவுகிறது ?

9. ஒற்றை மின்முனையழுத்தம் என்றால் என்ன பொருள்? விளக்குக.

10. மேற்கோள் மின்முனைகள் யாவை ? இரண்டினை விவரிக்க.

11. வெஸ்டன் காட்மியம் மின் கலத்தை விவரிக்க.

12. மின்கலத்தின் மி.இ.வி.யைத் துல்லியமாக அளப்பது எப்படி ?

13. மின் பெயர்ச்சியற்ற மின்கலம், மின் பெயர்ச்சியற்ற செறிவு மின்கலம் முதலியவைகளைப்பற்றி விரிவாகக் கூறுக.

14. PH மதிப்பு என்றால் என்ன பொருள் ? அதை அளப்பது எப்படி ? மி.இ.வி. முறையையும் மின்கடத்தல் முறையையும் பற்றி எழுதுக.

15. கண்ணாடி மின்முனை, குவின் ஹைட்ரோன் மின்முனை ஆகியவைகளைப் பற்றிக் குறிப்பு எழுதுக.

16. மி.இ.வி. அளவுகளின் பயன்களுள் ஐந்தினைக் கூறுக.

17. கட்டில்லா ஆற்றல் மாற்றத்தையும் சமநிலை மாறிலியையும் மி.இ.வி. அளவைகளிலிருந்து கணக்கிடுவது எப்படி ?

18. அமில காரங்கள் தரம் பார்க்கும்பொழுது pH மதிப்பு எவ்வாறு மாறுகிறது என்பதைப் பற்றிச் சுருக்கமாக எழுது.

19. நிறங்காட்டி முறையால் pH மதிப்பைக் கண்டுபிடிப்பது எப்படி ?

20. குறிப்பு எழுதுக :—(அ) முனைவுகொள் வினைவு (ஆ) செயலறு நிலை (இ) உலோக அரிப்பு

21. நவீன அமில கார அரிப்புக் கொள்கைகளை விளக்குக.

22. நிறங்காட்டிகளின் கொள்கைகள் யாவை? மீதைல் ஆரஞ்சு நிற மாற்றத்தைக் குவினாய்டுக் கொள்கையின் அடிப்படையில் விவரிக்க.

13. ஒளி வேதியியல்

(Photochemistry)

வேதி அமைப்பை ஒளிச் சேர்க்கைக்கு ஈடுபடுத்தினால் வேதி வினைவிளைகிறது என்பது இப்பாடத்தின் அடிப்படையாகும். 8000Å லிருந்து 2000Å வரையில் அலை நீளமுள்ள கட்புலன் பகுதியும் புறஊதாப் பகுதியும் வினைபுரியும் ஆற்றலையுடையவை. இவ்வினைகளிலிருந்து சாதாரண வினைகளை வேறுபடுத்திக் காட்ட அவ்வினைகளை வெப்பவினை அல்லது இருட்டுவினை என்பர். உறிஞ்சப்பட்ட ஒளியையும் அதனால் விளைந்த வேதிவினையையும் சம்பந்தப்படுத்திய முதல் விதி **குரோட்டஸ்—டிரேபர்விதி** (Grottus—Draper law) ஆகும். இவ்விதியின்படி வேதி அமைப்பில் உறிஞ்சப்பட்ட கதிர்வீச்சு (radiation) மாத்திரமே விளையும் வேதி வினைக்குப் பொறுப்பு. ஆனால் சில அமைப்புகளில் உறிஞ்சப்பட்ட ஒளியில் முழுவதுமோ அல்லது பகுதியோ வெப்பமாக மாற்றப்படலாம். வேறு சில அமைப்பில் உறிஞ்சப்பட்ட ஒளி அதிர்வெண் மாறாமலோ அல்லது அதிர்வெண் (Frequency) மாற்றப்பட்டோ திருப்பி வெளிவரலாம். இம்மாதிரி ஒளி உறிஞ்சப்பட்ட உடனே நிகழும் நிகழ்ச்சிக்கு உறிஞ்சி ஒளிவீசல் (Flourescence) எனப் பெயர்.

லாம்பர்ட் (LamBert) விதியும், பீர் (Beer 1852) விதியும் :—

லாம்பர்ட் விதி உறிஞ்சப்படும் ஒளியின் அளவையும், உறிஞ்சும் பொருளின் கனத்தையும் (Thickness) சம்பந்தப்படுத்துகிறது. அடுத்தடுத்து வைக்கப்பட்ட ஒரு பொருளின் சமகனமுள்ள ஒளி உறிஞ்சும் அடுக்குகள் படுகதிர்வீச்சை (incident radiation) சமபின்னத்தில் உறிஞ்சும்

$$-\frac{dI}{db} = KI$$

I_0 – படுகதிர் வீச்சின் செறிவு

தொகைப்படுத்தினால்

$$I = I_0 e^{-Kb}$$

I – bன் வழியாக வெளிவரும் கதிர்வீச்சின் செறிவு

k = உறிஞ்சல் குணகம்

லாம்பர்ட் விதியின் மற்றொரு வித மான சமன்பாடு $I = I_0 10^{-ab}$ (absorbtion coefficient) $(k = 2{\cdot}303a)$

a = மோலார் உறிஞ்சல்

b = அடுக்கின் கனம்

பீர்விதி :—இவ்விதி உறிஞ்சப்படும் ஒளியின் அளவையும், கரைசல் அடர்வின் உறிஞ்சு பண்பையும் சம்பந்தப்படுத்துகிறது.

ஒரே நீளமுள்ளக் கரைசலில் சமஅடர்வு மாற்றமுள்ள கரைசல்கள், படுகதிர்வீச்சை சமபின்ன அளவில் உறிஞ்சுகின்றன. இவ்விதி கரைசல் நீர்த்திருந்தால்தான் பொறுந்தும்.

b – கரைசலடுக்கின் கனம்

c – கரைசலின் அடர்வு

k – கரைசலின் உறிஞ்சல் குணகம்

a – மோலார் உறிஞ்சல்

$$-\frac{dI}{dc} = K'I$$

$$I = I_0 e^{-Kbc}$$

$$= I_0 10^{-abc}$$

கணக்கு :—ஒரே அலைநீளமுள்ள ஒளி 2செ.மீ கனமுள்ள 0·01 மோலார் கரைசல் வழியாக செலுத்தப்பட்டது. வெளிவந்த ஒளி படுஒளியில் 20% சதவிகிதமாகும். கரைந்துள்ள பொருளில் மோலார் உறிஞ்சலைக் கணக்கிடு.

$$I = I_0 10^{-abc}$$

$$0{\cdot}2 = 10^{-a} \times 2 \times 0{\cdot}01$$

$$\log 0{\cdot}2 = -0{\cdot}02a$$

$$0{\cdot}6990 = 0{\cdot}02a \qquad a = 34\ 95$$

ஒளிவேதியியலின் சமன்விதி (Photochemical Equivalent)

ஒளிச்சேர்க்கையாலேற்படும் வேதிவினையில் ஈடுபடும் ஒவ்வொரு மூலக்கூறுவும் அவ்வினைக்குக்காரணமான ஒளிவீச்சில் ஒரு குவாண்டத்தை உட்கொள்ளுகிறது. இவ்விதி ஏ. ஐன்ஸ்டீன் (A. Einstecin — *1905, 1912*) என்பவரால் முதலில் கொடுக்கப்பட்டது.

'γ' என்பதை உறிஞ்சப்படும் ஒளியின் அதிர்வெண் என்று வைத்துக்கொண்டால் ஒருமோல் உறிஞ்சும் ஒளியின் ஆற்றல்

$$E = Nh\gamma = Nh\frac{c}{\lambda} \text{ எர்க் } = \frac{Nhc}{\lambda \times 4{\cdot}184 \times 107} \text{ கலோரி}$$

C – ஒளிவேகம்

λ – ஒளியின் அலைநீளம்

N – அவெகேட்ரோ எண்

H – பிளாங்க் மாறிலி

'E'யை கொடுக்கப்பட்ட ஒளி நீளத்திற்கான ஒரு ஐன்ஸ்டின் என்றும் அழைப்பர்.

$$E = \frac{6{\cdot}025 \times 10^{23} \times 6.625 \times 10^{-27} \times 2.999 \times 10^{10}}{\lambda \times 4{\cdot}184 \times 10_7} \text{ கலோரி}$$

λவை ஆர்ம்ஸ்டிராங் அலகில் எழுதினல்

$$E = \frac{2.859}{\lambda} 10^5 \text{ கிலோ கலோரிமோல்}^{-1}$$

குவாண்டம் விளைச்சல் (yield) அல்லது குவாண்டம் திறன்

உறிஞ்சப்பட்ட ஒளி வீச்சின் ஒரு ஐன்ஸ்டீனல் வினைப்படுத்தப்பட்ட பொருளின் மோல் எண்ணிக்கை குவாண்டம் திறன் என்றழைக்கப்படுகிறது.

$$\text{குவாண்டம் திறன் } \phi = \frac{\text{வினைபடும் மோல்களின் எண்ணிக்கை}}{\text{உறிஞ்சப்பட்ட ஐன்ஸ்ட்டின்கள்}}$$

பயன்படுத்தப்படும் ஒளி ஒரே அலைநீளமுள்ளதாக இருக்க வேண்டும். மானே-குரோமேட்டர் (monochromator) என்ற கருவியால் இம்மாதிரிஒளி விளைவிக்கப்படுகிறது. உறிஞ்சப்படும் ஆற்றலை அளக்க 'ஆக்டினேமீட்டர்' (actinometer) என்ற கருவி பயன்படுகிறது. யுரேனைல் ஆக்சலேட்டைபயன்படுத்தும் ஆக்டினேமீட்டர் பெரிதும் பயன்படுகிறது.

கணக்கு $2500\mathring{A}$ அலைநீளமுள்ள ஒளிவீச்சு 0·05 மோலார் ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் 10 க.செ.மீ வழியே செலுத்தப்பட்டது. ஆக்சாலிக் அமிலத்துடன் 0·01 மோலார் யுரேனைல் அசெடேட்டும் சேர்க்கப்பட்டிருந்தது. வினையின் இறுதியில் ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் அடர்வு 0·038 மோலாக குறைந்திருந்தது. உறிஞ்சப்பட்ட ஆற்றல் 7×10^8 எர்க்காக கணக்கிடப்பட்டிருந்தால் குவாண்டம் திறன் என்ன ?

$2500\mathring{A}$ அலைநீளத்திற்கு ஒரு ஐன்ஸ்டீன்

$$= 6{\cdot}025 \times 10^{23} \times 6{\cdot}625 \times 10^{-27} \frac{\times 2.998 \times 10^{10}}{2500 \times 10^{-8}}$$

$$= \frac{1{\cdot}196 \times 10^{16}}{2500} \text{ எர்க்மோல்}^{-1}$$

உறிஞ்சப்பட்ட ஆற்றல் 7×10^8 எர்க்குகள்

$$\therefore \text{உறிஞ்சப்பட்ட ஐன்ஸ்டீன்கள்} = \frac{7 \times 10^8 \times 2500}{1{\cdot}19 \times 10^{16}} = \frac{7 \times 25}{1{\cdot}19 \times 10^6}$$

$$= 1{\cdot}47 \times 10^{-4}$$

10 கனசெ.மீ. வினைப்படுத்தப்பட்ட ஆக்சாலிக் அமிலத்தின் அடர்வு,

$$= (0.05 - 0.038) \frac{\times 10}{1000}$$

$$= 1.2 \times 10^{-4} \text{ மோல்}$$

$$\text{குவாண்டம் திறன்} = \frac{1.2 \times 10^{-4}}{1.47 \times 10^{-4}} = 0.816$$

ஒளிவேதியியல் சமன்விதியின்படி குவாண்டம் திறன் ஒன்று என்றுதான் எல்லா வினைகளுக்குமிருக்கவேண்டும். ஆனால் நடைமுறையில் அதன் மதிப்பு 0.04லிருந்து 10^5 வரை மாற்றமடைகிறது.

தொடக்க அல்லது முதல் செயல்முறை (Primary process)யும் இரண்டாம் செயல்முறையும் (Secondary process)

ஒளிவீச்சை உறிஞ்சும் தொடக்கவினையில் மாத்திரமே குவாண்டம் விளைச்சலின் மதிப்பு ஒன்று என இருக்கவேண்டும். பிரதானசெயல் முறையில் விளையும் விளைபொருள்கள் பிறவெப்ப வினைகளில் பின்னால் ஈடுபட்டு மற்ற மூலக்கூறுகளை விளைவிக்கின்றன. இதனால் ஈடுபட்ட மொத்த மூலக்கூறுகளையும், உறிஞ்சப்பட்ட ஐன்ஸ்டீன்களையும் நோக்குமிடத்து குவாண்டம் திறன் ஒன்று என்ற மதிப்பிற்கு வேறுபட்டிருப்பதைக் காண்கிறோம். இம்மதிப்புகளிலிருந்து இரண்டாம் வினைகளின் இயல்பை ஒருவாறு ஊகிக்கலாம்.

சில வினைகளின் குவாண்டம் திறன்கள்

வினை	அலைநீளம்	குவாண்டம் திறன்
வாயுநிலைமை $H_2 + Cl_2 = 2HCl$	~ 4000A	~ 10^5
வாயுநிலைமை $2NO_2 = 2NO + O_2$	3660	1.5
வாயுநிலைமை $CH_3COCH_3 = CO + C_6H_6$	~ 3000	~ 0.3
வாயுநிலைமை $2NA_3 = N_2 + 3H_2$	~ 2100	~ 0.2
நீர்மநிலைமை $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$	3100	> 7
$CH_2Cl\ COOH + H_2O \rightarrow CH_2(OH)\ COOH + HCl$	2537	1
மெலியிக் அமிலம் → ஃபியூமாரிக் அமிலம்	2000 – 2800	~ 0.04

பட்டை நிறமாலையும் முதல் செயல்முறையும்

ஆற்றலை உட்கொண்டவுடன் மூலக்கூறு மேல் ஆற்றல் மட்டத்திற்கு உயர்த்தப்படுகிறது. எலெக்ட்ரான் நிறமாலைப்பகுதியே இதற்கு உகந்தது இதனுல் ஏற்படும் முதல் செயல் முறையை Potential evergy வரைகோட்டினுதவியால் விளக்கலாம் (படம் 5-7-1) கீழ் எலெக்ட்ரான் நிலையிலிருந்து மிகை ஆற்றல் பெற்ற மேல் எலெக்ட்ரான் நிலைக்கு மூலக்கூறு தாவும் போது 'L' போன்ற அலைவின் கடைசி இடத்திலிருந்து தான் தாவும். அலைவின் நடுவிலிருக்கும் போது தாவாது. எலெக்ட்ரான் நிலைமாற்றம் வெகு விரைவில் நடைபெறுவதால் அம்மாற்றத்தின்போது உட்கருக்களினிடைதூரம் மாருது. இதை ஃபிராங்க்-காண்டன் (J. Feank 1925 and E. V Condan 1926) கோட்பாடு என்பர்.

இம்மாதிரி மிகை ஆற்றல் எலெக்ட்ரான் மட்டத்திற்கு மூலக்கூறு தாவும்போது பிரிகை ஏற்படுவதால் நிறமாலையில் விரவுதலேற்பட்டு தொடர் நிறமாலை தோன்றுகிறது.

ஊக்குவிக்கப்பட்ட ஒளிவேதி வினைகள் (Photosensitised-reactions)

சில வினைப்பொருட்கள் தாகைவே ஒளியை உறிஞ்சமுடியாதவை. இவைகளை ஒளிச்சேர்க்கையில் ஈடுபடுத்த வேறு பொருளின் உதவி நாடப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுவின் பிரிகை ஆற்றல் ஒருமோலுக்கு 103 கிலோ கலோரியாகும். இருந்தும் 113 கிலோ. கலோரியைக் கொடுக்கும் ஐன்ஸ்டின் மதிப்பைக்கொண்ட 2537Å அலைநீளமுள்ள ஒளி வீச்சால் பிரிகையைக் கொடுக்க முடியவில்லை. ஆனுல் சிறிதளவு மெர்குரியை ஹைட்ரஜனுடன் சேர்த்தால் இந்த ஒளி வீச்சுப் பிரிகையை கொடுக்கிறது.

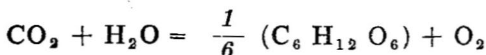
மெர்குரி அணுக்கள் ஒளியை உறிஞ்சி முதலில் கிளர்வு நிலையை (Hg^*) அடைகின்றன. கிளர்வுற்ற மெர்குரி அணு பிறகு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுவுடன் வினைபுரிந்து பிரிகையைக்கொடுக்கிறது. வித்தியாசப்படும். 10 கலோரி நேர்ப்பெயர்ச்சி (Translational) வெப்ப ஆற்றலாக மாற்றப்படுகிறது.



$$Hg^* + H_2 \longrightarrow Hg + 2H$$

இம்மாதிரி ஊக்குவிக்கப்பட்ட ஒளிவேதி வினைகளை. மெர்குரியின் உதவியால் அமோனியா, நீர், எத்தில் ஆல்கஹால், அசெட்டோன், யுரனைல் ஆக்சலேட் முதலியவைகளின் பிரிகையிலும் பயன்படுத்தலாம்.

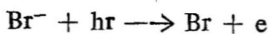
கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடுவையும், நீரையும், சூரிய ஒளியின் உதவியால் சேர்க்கையுறச்செய்து கார்போ ஹைட்ரேட்டையும் ஆக்ஸிஜனையும் உருவாக்குவது பச்சைநிற குளோரோஃபில் (Chlorophyll)வின் ஊக்குவிப்பால்தான் 4000Åவிருந்து 7000 Å வரையிலுள்ள கட்புலன் ஒளி அலை நெருக்கத்திலுள்ள எல்லா ஒளி அலைகளும் குளோரோஃபில் உதவியால் ஒளித்தொகுப்பை நடத்துகின்றன.



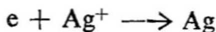
$$CO_2 + H_2O = \frac{1}{6}(C_6 H_{12} O_6) + O_2$$

இங்கு முக்கியமாக கவனிக்கத்தக்கது இச்செயல்முறைக்கு மோலுக்கு 112 கிலோ கலோரி வீதம் தேவைப்பட்டாலும் 7000 Å அலைநீளத்தின் ஐன்ஸ்டினின் மதிப்பு 41 கிலோ கலோரிதான் இருப்பினும், இச்சேர்க்கை நடைபெறுகிறது. இதன் குவாண்டம் திறன் 0.2 இரண்டாம் செயல்முறையில் செடியின் சில என்ஸைம் களின் வினைவேக மாற்றப் பண்பே இவ்வொளிச்சேர்க்கைக்கு முக்கிய காரணமென கருதப்படுகிறது.

இம்மாதிரி ஊக்குவிக்கப்பட்ட ஒளிவினை ஒளிப்படத்த கட்டிலும் நிகழுகிறது. முதல்வினை சில்வர் புரோமைடு பிரிகையாக இருப்பினும் உள்ளுறை பிம்பத்தை ஊக்குவிப்பது மாசுப் பொருளாகவிருக்கும் வெள்ளித்தூள் அல்லது சில்வர் சல்பை டாகும்.



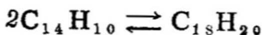
$$Br^- + hr \longrightarrow Br + e$$



$$e + Ag^+ \longrightarrow Ag$$

ஒளிவேதியியற்சமநிலை (Photochemical Equilibrium)

இரு ஆந்த்ரசீன் மூலக்கூறுகள் இணைந்து டை ஆந்த்ரசீன் சேர்மத்தைக் கொடுப்பது இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டு.



$$2C_{14}H_{10} \rightleftharpoons C_{18}H_{20}$$

ஆந்த்ரசீன் டை ஆந்த்ரசீன்

ஆந்த்ரசீனை பென்சீன் அல்லது வேறு மந்த கரைப்பானில் கரைத்து அவ்வாறு கரைத்த அடர்வுக்கரைசலின் வழியாக புற ஊதா ஒளியை புகுத்தினால் உறிஞ்சு ஒளிவீச்சும் (Flourescence) இருமூலக்கூறுகள் இணைந்து இருபடியான டை ஆந்த்ரசீனும்

உண்டாகின்றன. வரவர உறிஞ்சு ஒளிவீச்சுக் குறைந்து டை ஆந்த்ரசீனின் குவாண்டம் விளைச்சல் அதிகரிக்கிறது. நீர்த்தக் கரைசல் வழியாக புற ஊதா ஒளியைச் செலுத்தினால் இருபடியாதலின் குவாண்டம் விளைச்சல் குறைந்து உறிஞ்சு ஒளிவீச்சு அதிகமாயிருக்கிறது.

முதன்மை வினையில் எலெக்ட்ரான் கிளர்வுள்ள ஆந்த்ரசீன் மூலக்கூறு விளைகிறது.



$$C_4H_{10} + h\nu = (C_4H_{10})^*$$

இக் கிளர்வு கொண்ட மூலக்கூறு சாதாரண கூறுவுடன் சேர்ந்து இருபடியாகிறது.



$$(C_4H_{10})^* + C_4H_{10} = C_{28}\,H_{20}$$

அடர்வுக் கரைசலில் இவ் வினை விரைவில் நடைபெறுவதால் சேர்க்கை அதிகம், உறிஞ்சு ஒளிவீச்சு குறைவு, நீர்த்தக்கரைசலில் மற்றோர் ஆந்த்ரசீன் மூலக்கூறுவைச் சந்திக்க காலதாமதமாவதால் சேர்க்கைக்குறைவு, உறிஞ்சு ஒளிவீச்சு அதிகம். இவ் வினையில் குவாண்டம் திறன் 0.5 மாத்திரமேயாகும். இதற்குக் காரணம் அனேக கிளர்வு மூலக்கூறுகள் கரைப்பான் மூலக்கூறுவுடன் மோதி தனது ஆற்றலை இழப்பதேயாகும், அடர்வு அதிகமாயிருக்கும்போது இருபடியின் வெப்பச் சிதைவும் ஏற்படுகிறது.

அடர்வு அதிகமாயிருக்கும்பொழுது டை ஆந்த்ரசீனின் உருவாதல் வேகம் = KI (உறிஞ்சல்)

டை ஆந்த்ரசீனின் வெப்ப சிதைவு (ஒற்றை மூலக்கூறுவினை) = $K'(A_2)$

ஒளிவேதிச் சமநிலையின்போது KI (உறிஞ்சல் = $K'(A_2)$

$$[A_2] = \frac{K}{K_1} \times I \text{ (உறிஞ்சல்)}$$

இச் சமநிலையை வெப்பநிலை பாதிக்காது ஒளியை நீக்கினால் இச் சமநிலை சாதாரண (வெப்ப) சமநிலைக்கு வந்துவிடும்.

சங்கிலித்தொடர் வினை (Chain reaction)

இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டு ஹைட்ரஜன் குளோரின் வினையாகும். இதன் குவாண்டம் திறன் 10^4-லிருந்து 10^6 வரை

மாறுகிறது ஒளிவேதி வினைவைக் கொடுக்கும் அலைநீளம் 4785 Å


முதல்வினை $Cl_2 + h\nu = 2\,Cl$

இப்பிரிகை ஐன்ஸ்டீன் விதிக்கு ஒப்பாக நடைபெறுகிறது. இதன்பிறகு இரண்டாம் வினையாக இரு மிக வேகமான படிகள் உள. இவ்விருபடிகளுமே சங்கிலித்தொடர் வினைக்கும், மிகை குவாண்டம் திறனுக்கும், காரணம்.


$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$


$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

வினை நிகழும்போது ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் அடர்வு குறைவு. ஆகையால் $2H \rightarrow H_2$. $H + Cl \rightarrow HCl$ என்ற வினைகள் குறைவாகவே நடைபெறுகின்றன. குளோரின் அணுக்களின் சேர்க்கையே சங்கிலித்தொடரை நிறுத்துகிறது. இச் சேர்க்கை இரு விதமாக நடைபெறலாம். ஒன்று, குளோரின் சுவரின்மேல் பரப்புக் கவர்ச்சியால் ஈர்க்கப்பட்டு அவ்வாறு ஈர்க்கப்பட்ட அணுக்கள் சேர்ந்து குளோரின் மூலக்கூறுவை கொடுக்கலாம்.

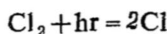

$Cl \rightarrow \frac{1}{2}\,Cl_2$ (சுவரில்)

அல்லது இரு குளோரின் அணுக்கள் மூன்றும் பொருளுடன் மோதும்போதுக் குளோரின் அணுச்சேர்க்கை நடைபெறலாம்.

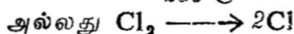

$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$ (வாயுவில்)

சிறிதளவு ஆக்ஸிஜனும் சங்கிலித்தொடர் நிறுத்தப் படலாம். இதில் ஹைட்ரஜனும், குளோரினும் தனித்தனியாக ஆக்ஸிஜனுடன் சேர்ந்து நீரையும் குளோரின் – டை – ஆக்ஸை டையும் கொடுக்கின்றன.

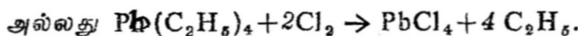
ஹைட்ரோகார்பனில் குளோரினேற்றம் : இதுவும் ஒரு சங்கிலித்தொடர் வினையே. குளோரின் அணுவே இவ் வினையையும் தொடங்குகிறது. குளோரின் மூலக்கூறுவை மேலே கூறியதுபோல் ஒளிக்கதிரினால் பிளந்தும் குளோரின் அணுவை உண்டாக்கலாம். வெப்பப்பிரிகையாலும் 250°C-ல் குளோரின் மூலக்கூறுவைக் சூடுபடுத்திச் குளோரின் அணுக்களை உண்டாக்க லாம். அல்லது குளோரினுடன் லெட்—டெட்ரா—ஈதைலைச் சேர்த்தாலும் குளோரின் அணு உண்டாகிறது.



$$Cl_2 + hr = 2Cl$$



அல்லது $Cl_2 \xrightarrow{250^\circ C} 2Cl$



அல்லது $Pb(C_2H_5)_4 + 2Cl_2 \rightarrow PbCl_4 + 4\,C_2H_5.$

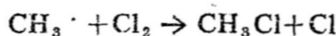


$$C_2H_5^{\circ} + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + Cl$$

இம்மாதிரிக் கிடைத்த குளோரின் அணு கீழ்க்காணும் சங்கிலித் தொடர் வினையைக் கொடுக்கிறது.



$$CH_4 + Cl \rightarrow CH_3\cdot + HCl$$



$$CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl$$

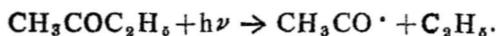
சங்கிலித்தொடரை நிறுத்த குளோரின் அணுவையாவது, தனி உறுப்பையாவது நீக்கும் கரணியை வினையுடன் சேர்க்க வேண்டும்.

$2CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6$ என்ற வினையும் நிகழ்ந்து CH_3 தொகுதியை நீக்கி சங்கிலித்தொடரின் வேகத்தைக் குறைக்கிறது.

ஒளிவேதிப் பிரிகை (Photochemical decomposition)

(i) அசெட்டோன் வாயுவின் வழியாக புற ஊதா ஒளிக் கதிரை பாய்ச்சினால் மீதைல் தனியுறுப்பு கிடைக்கிறது. இவ்வினை பொருளை டெல்லூரியம் ஆடி வழியாக செலுத்தினால் டெல்லூரியம் மறைகிறது. வெளிவரும் வாயுவில் டைமீதைல் டெல்லூரியம் என்ற பொருளிருக்கிறது.

(ii) மீதைல் ஈதைல் கீட்டோனை ஒளிவேதிப் பிரிகைக்குட் படுத்தினால் ஈதேன், புரோப்பேன், பியூட்டேன் முதலிய சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன.

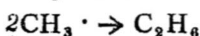


$$CH_3COC_2H_5 + h\nu \rightarrow CH_3CO\cdot + C_2H_5.$$

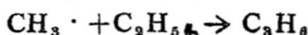
புள்ளி தனி எலெக்ட்ரானைக் காட்டுகிறது.



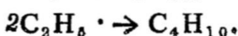
$$CH_3 - CO\cdot \rightarrow CH_3. + CO$$



$$2CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6$$

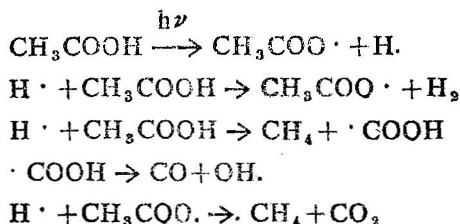


$$CH_3\cdot + C_2H_5\cdot \rightarrow C_3H_8$$



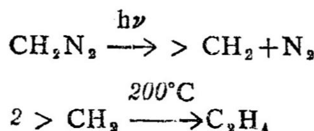
$$2C_2H_5\cdot \rightarrow C_4H_{10}.$$

(iii) அசெட்டிக் அமிலத்தை ஒளிவேதிப் பிரிகைக்கு உட்படுத்தினால் —OH பிரிவு தனி உறுப்பாக வெளிவருகிறது.



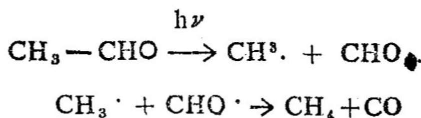
$$CH_3COOH \xrightarrow{h\nu} CH_3COO\cdot + H\cdot$$
$$H\cdot + CH_3COOH \rightarrow CH_3COO\cdot + H_2$$
$$H\cdot + CH_3COOH \rightarrow CH_4 + \cdot COOH$$
$$\cdot COOH \rightarrow CO + OH.$$
$$H\cdot + CH_3COO. \rightarrow. CH_4 + CO_2$$

(iv) டை ஆசோ மீதேன் ஒளிவேதிப் பிரிகையால் மெதிலின் தனி உறுப்பைக் கொடுக்கிறது. பிறகு 200°C-ல் இருபடியாகி எதிலீனைக் கொடுக்கிறது.



$$CH_2N_2 \xrightarrow{h\nu} > CH_2 + N_2$$
$$2 > CH_2 \xrightarrow{200°C} C_2H_4$$

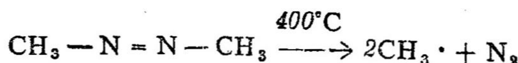
(v) அசெட்டால்டிஹைடு ஒளிவேதிப்பிரிகையால் மீதைல் தனியுறுப்பு, ஃபார்மைல் தனியுறுப்பு கார்பன்-மானாக்ஸைடு முதலியவைகளைக் கொடுக்கிறது.



$$CH_3 - CHO \xrightarrow{h\nu} CH^3. + CHO\cdot$$
$$CH_3\cdot + CHO\cdot \rightarrow CH_4 + CO$$

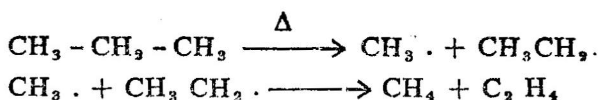
வெப்பப் பிரிகை (Thermal decomposition)

(i) ஆசோ மீதேனை 400°C-க்குச் சூடுபடுத்தினால் மீதைல் தனி உறுப்பு உண்டாவதை லீர் மேக்கர்ஸ் (Leer makers — *1933*) கண்டுபிடித்தார்.



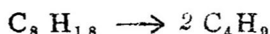
$$CH_3 - N = N - CH_3 \xrightarrow{400°C} 2CH_3\cdot + N_2$$

(ii) தெவிட்டிய ஹைட்ரோ கார்பனை புரோப்பேனை வெப்பப் பிரிகைக்குட்படுத்தினால் எதிலீனையும், மீத்தேனையும், மீதைல் தனியுறுப்பையும், கொடுக்கிறது. இதுபோலவே மற்ற தெவிட்டிய ஹைட்ரோ கார்பனிலும் வெப்பப்பிரிகையைக் காணலாம்.



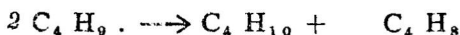
$$CH_3 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3 \cdot + CH_3CH_2 \cdot$$
$$CH_3 \cdot + CH_3 CH_2 \cdot \longrightarrow CH_4 + C_2 H_4$$

பிளத்தல் (Cracking) முறை இம்முறைக்கொப்பானது. குருடு பெட்ரோலிலுள்ள அதிக கொதிநிலையுள்ள ஹைட்ரோ கார்பனைக் குறைந்த கொதி நிலையுள்ள அதிகப் பயனுள்ள பெட்ரோலாக மாற்ற இவ் வெப்பப் பிரிகை முறை கையாளப்படுகிறது. சாதாரண அழுத்தத்தில் சுமார் 500°C-ல் இப் பிளத்தல் நடைபெறுகிறது. இது ஒரு தனி உறுப்பு வினை.



$$C_8 H_{18} \longrightarrow 2\, C_4H_9$$

n. ஆக்டேன்



$$2\, C_4 H_9 \cdot \longrightarrow C_4 H_{10} + C_4 H_8$$

பியூட்டேன் பியூட்டிலீன்

(iii) ரைஸ் (Rice) என்பவரும் அவரது கூட்டாளிகளும் பாரஃபின் ஹைட்ரோ கார்பன்களை 800°C — 1000°C வெப்பநிலையில் சிதைத்து, வினைபொருளை மெர்குரியுடன் வினைபுரியச் செய்தனர். மெர்குரியுடன் சேர்ந்திருந்தது மீதைல் தனிஉறுப்பு என்று நிரூபிக்கப்பட்டது. எல்லா பாரஃபின் ஹைட்ரோ கார்பன்களும் மீதைல் பிரிவையே கொடுப்பதைக் கண்டனர்.

உறிஞ்சு ஒளிவீசலும் (Flourescence) நின்றொளிர்தலும் (Phosphorescence)

ஒளிர்வு (Luminescence) என்பது வெப்பத்தைக் காரணமாகக் கொள்ளாத கட்புலன் ஒளிவீச்சு யாவைக்குமான பொதுப் பெயராகும்.

உறிஞ்சு ஒளிவீச்சை வாயுக்களும், நீர்மங்களும், திண்மங்களும் கொடுக்கின்றன. அணுக்களும், மூலக்கூறுகளும் கொடுக்கின்றன. அணு அல்லது மூலக்கூறுவை உயர் எலெக்ட்ரான் மட்டத்திற்கு கிளர்வுறச் செய்தால் சிறிது நேரத்தில் சுமார் 10-8 வினாடியில் மிகையான ஆற்றல் உறிஞ்சு ஒளி விலகலாக வெளிவிடப்படுகிறது. அணுக்களில் உறிஞ்சப்பட்ட ஒளியின் அலைநீளமும் வெளிவிடப்பட்ட ஒளியின் அலைநீளமும் ஒன்றேயாதலால் இதை உடன்இசைவு (resonance) உறிஞ்சு ஒளிவீச்சு என்று கூறுவது வழக்கம். மூலக்கூறுகளில் உறிஞ்சப்படும் ஒளியின் அலைநீளம் குறைவு, வெளிவிடப்பட்ட ஒளியின் அலைநீளம்

அதிகம் (அதிர்வெண் குறைவு). உறிஞ்சு ஒளிவீசலில் உட்புகும் ஒளிவீச்சை நிறுத்தினால் வெளிவரும் ஒளிவீச்சும் நின்றுவிடும்.

நின்றொளிர்தலில் உட்புகும் ஒளிவீச்சு நின்ற பிறகும் சில காலம் ஒளி வெளிவிடப்படுகிறது. அனேக சாயப்பொருள்கள் நீரில் உறிஞ்சு ஒளிவீசலைக் கொடுக்கின்றன. அவைகளை போரிக் அமிலம் அல்லது கிளிசரினுடன் உருக்கிக்கலந்து குளிரவைத்து பாகுநிலை குணகம் அதிகமான நிலைக்கு கொண்டுவந்தால் நின்றொளிர்தல் பொருளாக மாறுகின்றன. நின்றொளிர்தலில் ஒளியை உறிஞ்சியவுடன் உறிஞ்சு ஒளி வீச்சுவிலுள்ள அதே மேல் மட்ட கிளர்வுநிலை I-க்கு எலெக்ட்ரான் இங்கும் கொண்டு போகப்படுகிறது. அதற்குச் சற்றுகீழ் மற்றோர் எலெக்ட்ரான் கிளர்வு இடைநிலை II இருக்கிறது. ஆனால், கீழ்மட்டத்தி லிருந்தோ இவ்விடைநிலைக்கோ, அல்லது இவ்விடைநிலையிலிருந்து கீழ்மட்டத்திற்கோ எலெக்ட்ரான் செல்லமுடியாது. ஆகையால் கிளர்வுகொண்ட எலெக்ட்ரான்கள் கிளர்வு நிலை I-க்கும் II-க்கும் மாறிக்கொண்டேயிருக்கின்றன. ஒளியை உட்கொண்ட வுடன் நிலை II-லிருந்து, நிலை I-க்குச் செல்லுகிறது. ஒளிவெளி விடும்போது நிலை I-லிருந்து II-க்கு செல்லுகிறது. நிலை I-லிருந்து சாதாரண நிலையான கீழ்மட்டத்திற்கு வரும்போது உறிஞ்சு ஒளிவீச்சு நிகழும். இது பல நாள்கள் கழித்தே நேரிடுகிறது.

வேதிஒளிர்வு (Chemiluminescence)

வேதிவினை ஒளிவீச்சைச் கொடுப்பதற்கு வேதிஒளிர்வு எனப் பெயர். ஒளி வேதிவினையின் தலைகீழ்ச்செயல் முறையே இது. வேதிவினையின்போது வினைபொருள் எலெக்ட்ரான் கிளர்வு கொண்டுள்ள ஆற்றல் மட்டத்தை அடைகிறது. அதிலிருந்து கிளர்வு ஆற்றலை வெளிவிடும்போது வேதி ஒளிர்வு நிகழ்கிறது. இவ்வொளிர்வு கட்புலன் எல்லைக்குள்ளிருக்கிறது. பாஸ்பரஸ் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும்போது வேதிஒளிர்வு நிகழ்கிறது. 5 அமினோதாலிக் ஹைட்ராக்சைடுவின் காரநீர்க்கரைசலின் ஆக்சிஜ னேற்றம் வேதி ஒளிர்வைக் கொடுக்கிறது. அனேக ஜீவராசி களின் உடலிலிருந்து லூசிபரின் (luciferin) என்ற புரதவழிப் பொருள் வாயுமண்டல ஆக்ஸிஜனால் லூசிஃபரேஸ் என்ற என்சைம் முன்னிலையில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது. அப்போது ஒளி வெளிவருகிறது.

மேற்கோள் நூற்பட்டியல்

(Bibliography)

Text book of Physical Chemistry ... *by Glasstone, S.*

The Electro Chemistry of Solutions ... *by Glasstone, S.*

Treatise on Physical Chemistry ... *by Taylor, H.S.*

Nature of Chemical bond ... *by Paulins, L.*

Physical Chemistry ... *by MacDayall, F.H.*

Kinetics of Chemical Change ... *by Hinshalwood, C.N.*

Acid Base Catalysis ... *by Bell, R.P.*

Colloid Chmistry ... *by Sreedberg, T.*

Colloid Chemistry ... *by Alexander, J.*

Treatise on Physical Chemistry ... *by Taylor, H.S. & Glasstone, S.*

Particles of Modern Physics ... *by Stranathan, J D.*

Mass Spectra and Isotopes ... *by Aston, F.W.*

Chemical Thermodynamics ... *by Pattington, J.R.*

Crystal Chemistry ... *by Stillwel, C.W.*

The Phase rule and its applications ... *by Findlay, A. & Campbell, A.N.*

கலைச்சொற்கள்

A

Abnormal — அசாதாரண
Absolute temperature — தனி வெப்பநிலை
Absorption — உறிஞ்சல்
Acidity — அமிலத்தன்மை
Acid anhydride — அமில நீரிலி
Active — கிளர்வுள்ள
Activated complex — கிளர்வுற்ற அணைவு
Activation energy — கிளர்வுகொள் ஆற்றல்
Activity coefficient — வினைவலிவு எண்
Adiabatic — வெப்ப மாறாத
Adsorption — பரப்புக் கவர்ச்சி
Affinity — கவர்ச்சி
Alkali metal — கார உலோகம்
Alkaline earth metal — காரமண் உலோகம்
Allotropy — தனிமப் புறவேற்றுமை
Alloy — உலோகக் கலவை
Alternating current — மாறுதிசை மின்னோட்டம்
Amalgam — ரசக் கலவை
Amphotertic — ஈரியல்புள்ள
Anaesthetic — உணர்வு அகற்றி
Analysis — பகுப்பு
Angular velocity — கோண வேகம்
Anhydrous — நீரற்ற
Anion — நேர் அயனி, எதிர்மின் அயனி
Anode — நேர்மின்முனை
Apparatus — கருவி
Area — பரப்பு
Atmosphere — வளிமண்டலம், வாயு மண்டலம்
Atmospheric pressure — வாயு மண்டல அழுத்தம் (வா. ம. அ.)
Atomicity — அணுக்கட்டு எண்
Atomic theory — அணுக் கொள்கை
Azeotropic mixture — கொதிநிலை மாறாக்கலவை

B

Band — பட்டை
Basicity — காரத்துவம்
Basicity of an acid — அமிலத்தின் காரத்துவம்

Basic salt — கார உப்பு
Beaker — முகவை
Blast furnace — ஊது உலை
Blow pipe — ஊது குழல்
Bond — பிணைப்பு
Boundary — வரம்பு
Buffer solution — தாங்கல் கரைசல்

C

Capacitance (electrical) — மின்தேக்கு திறன்
Carnot cycle — கார்னட்டு சுற்று
Catalysis — வினைவேக மாற்றம்
Cathode — எதிர்மின்முனை
Cathode ray — காத்தோடு கதிர், எதிர்மின் கதிர்
Cation — எதிர் அயனி, நேர்மின் அயனி
Caustic soda — எரிசோடா
Centrifugal force — மையவிலக்கு விசை
Charge (electric) — மின்சுமை
Coagulation — தோய்தல்
Coefficient — எண், குணகம்
Colligative property — தொகைசார் பண்பு
Colloidal state — கூழ்நிலை
Combination — சேர்க்கை
Combustion — தகனம்
Component — கூறு
Composition — இயைபு
Compound — சேர்மம்
Compression — இறுக்கம்
Concentric — ஒருமைய
Condenser — குளிர்காலம்
Condenser (electrical) — மின்தேக்கி
Conductivity (electrical) — மின்கடத்துதிறன்
Constant — மாறிலி
Constituent — இயைகூறு
Continuous spectrum — தொடர் நிறமாலை
Convergence limit — குவி எல்லை
Correction — திருத்தம்
Corrosion — அரிப்பு
Covalent bond — சமவலுப் பிணைப்பு
Critical temperature — நிலைமாறு வெப்பநிலை
Crucible — மூசை
Crystal — படிகம்
Curve — வளைகோடு
Cyclic process — சுற்றுச் செயல்முறை

D

Decomposition — சிதைவு
Definition — வரைவிலக்கணம்

Deliquescence — நீர்த்தல்
Dehydrate — நீர் நீக்கு
Density — அடர்த்தி
Depression — தாழ்வு
Derivation — வருவித்தல்
Derivative — வழிப்பொருள்
Determination — நிர்ணயித்தல்
Desiccator — உலர்த்தும் கலம்
Deviation — முரண்பாடு, விலக்கம்
Dextro rotatory — வலப்பக்கம் சுற்றுசி
Dielectric constant — மின்கடத்தாப்பொருள் மாறிலி
Dilute — நீர்த்த
Differential — வகைக்கெழு
Diffuse — விரவுதல்
Dipole moment — இருமுனைத் திருப்புதிறன்
Dispersion effect — பிரிகை விளைவு
Dispersion medium — பிரிகை ஊடகம்
Dissociation — பிரிகை
Distillation — காய்ச்சி வடித்தல்
Distortion — உருக்குலைவு
Double Bond — இரட்டைப் பிணைப்பு

E

Effect — விளைவு
Effervescence — பொங்குதல்
Efflorescent — தூளாகப் பூத்தல்
Electric arc — மின் பிறை
Eleetrode — மின்முனை
Electrolyte — மின் பகுபொருள், மின் பகுளி
,, (Strong) — மிகையளவு அயனிப் பகுளி
,, (Weak) — குறையளவு அயனிப் பகுளி
Electron — எலெக்ட்ரான்
Electrophoresis — மின்முனைக் கவர்ச்சி
Element — தனிமம்
Elevation — ஏற்றம்
Emission spectrum — வெளிவிடு நிறமாலை
Empirical formula — முற்றுரு வாய்பாடு
Emulsion — பால்மம்
End point — முடிவு நிலை
Entropy — என்ட்ரோபி
Equation — சமன்பாடு
Equilibrium — சமநிலை
Equivalent conductivity — சமான எடைகடத்துதிறன்
Equivalent weight — சமான எடை எண்
Electromotive force — மின் இயக்க விசை
Error — பிழை
Entectic system — கல்லுருகு அமைப்பு
Exothermal reaction — வெப்ப உமிழ்வினை

F

Face — முகப்பு
Factor — குணகம்
Filtrate — வடிநீர்
Flame — சுடர்
Flask — குடுவை
Fluorescence — உறிஞ்சு ஒளி வீசல்
Fractional distillation — பின்னக்காய்ச்சி வடித்தல்
Free energy — இயல்பு ஆற்றல்
Free radical — தனி உறுப்பு
Freezing mixture — உறைநிலைக் கலவை
Frequency — அதிர்வெண்
Functional — செயல்புரி
Furnace — உலை

G

Gel — களி
Gravi metric — எடையறி
Group — தொகுதி, பகுதி

H

Halogen — ஹாலஜன், உப்பீனி
Heat capacity — வெப்ப ஏற்புத்திறன்
Heat content — வெப்பக் கொள்ளளவு
Heat of formation — உருவாதல் வெப்பம்
Heterogeneous — சீர்மையற்ற
Homogeneous — சமச்சீருள்ள
Hybrid — இனக்கலப்பு
Hydrogenation — ஹைட்ரஜன் ஏற்றம்
Hydrolysis — நீரால் பகுத்தல்
Hypothesis — கற்பிதக் கொள்கை

I

Ideal gas — இலட்சிய வாயு
Impurity — மாசு
Indicator — நிறங்காட்டி
Induction effect — தூண்டு விளைவு
Inert electron pair — மந்த எலெக்ட்ரான் இரட்டை
Inhibition — உறிஞ்சல்
Infinite dilution — வரம்பு கடந்த நீர்த்தல்
Infra red — புறச்சிவப்பு
Inorganic — கனிம
Inversion — தலைகீழ், எதிர்மாறு
Isothermal — வெப்பநிலை மாறா, சமவெப்பநிலை
Isotope — ஐசோடோப்பு

K

Kinetic equation — இயக்கச் சமன்பாடு

L

Layer — அடுக்கு
Latent heat — உள்ளுறை வெப்பம்
Law of mass action — நிறைதாக்க விதி
Lead — காரீயம்
Lead storage battery — லெட் சேமிப்பு மின்கல அடுக்கு
Lignite — பழுப்பு நிலக்கரி
Lime water — சுண்ணாம்பு நீர்
Liquefaction — திரவமாக்குதல்
Liquid crystal — நீர்மப் படிகம்

M

Macro — பேரளவு
Magnetic susceptibility — காந்த ஏற்புத்திறன்
Magnetic field — காந்தப் புலம்
Manometer — அழுத்தமானி
Mass — நிறை
Maximum — மேல்மட்டம்
Mechanical shaker — இயந்திர ஆட்டி
Membrane — சவ்வு
Meniscus — பிறைத்தளம்
Micro method — நுண்ணளவு முறை
Miller index — மில்லர் குறிகாட்டி
Minimum — நீச, கீழ்மட்டம்
Mobile — இயக்கமுறு
Mobility of ions — அயனிகளின் நகர்வேகம்
Molecularity — மூலக்கூறு எண்
Molecule — மூலக்கூறு
Molecular refraction — மூலக்கூறு விலக்கம்
Molecular weight — மூலக்கூறு எடைஎண்
Momentum — உந்தம்

N

Nascent — பிறவிநிலை
Neutral — நடுநிலை
Nomenclature — பெயரிடுதல்
Nonmetal — அலோகம்
Normal solution — நார்மல் கரைசல்
Nucleus — உட்கரு

O

Orbit — ஆர்பிட்
Order of reaction — வினைகளின் வகை

Ore — கனிமம்
Organic — கரிம
Orientation effect — முகப்புநிலை விளைவு
Osmosis — சவ்வூடு பரவுதல்
Oxide film — ஆக்சைடு ஏடு
Oxidation — ஆக்சிஜனேற்றம்

P

Parallel — இணையுள்ள
Partially miscible — பகுதி கரைசலுள்ள
Partition coefficient — பங்கீட்டுக் குணகம்
Passivity — செயலறு நிலை
Peptisation — கூழ்க் கரைசலாக்கல்
Periodic — பொழுது நிகழ்வு
Periodic classification — ஆவர்த்தன அட்டவணை
Phase rule — நிலைமை விதி
Phosphorous — நின்றொளிர்தல்
Pink — இளஞ்சிவப்பு
Plane — தளம்
Polarisation — தள விளைவு, முனைவுகொள் விளைவு
Pole — மின்முனை
Polymer — பலபடி
Postulate — அடிக்கோள்
Potsential — மின் அழுத்தம்
Potentiometer — மின்னழுத்தமானி
Precipitate — வீழ்படிவு
Principle — கோட்பாடு
Procedure — செயல்முறை
Product — பெருக்கம்
Promoter — வினைதூண்டி
Proton — புரோட்டான்
Pungent — நெடியுள்ள

Q

Qualitative — பண்பறி
Quantitative — அளவறி

R

Radiation — கதிர்வீச்சு
Receiver — கொள்கலம், ஏற்பி
Reference electrode — மேற்கோள் மின்முனை
Refractive index — ஒளிவிலகல் எண்
Relationship — சார்பு
Resistance (electrical) — மின்தடை
Reversible cell — மீள்கலம்
Reversible reaction — மீள்வினை, மீட்சியுறுவினை
Retart — வாலை
Rheostat — மின்தடைமாற்றி

S

Saturated — பூரித, அடைபட்ட
Scale — அளவுகோல்
Sedimentation — படிதல்
Shape — உருவமைப்பு
Sol — கரைசால்
Solubility — கரைதிறன்
Solution — கரைசல்
Spark — பொறி
Specific conductivity — நியம அளவு கடத்துதிறன்
Specific heat — வெப்ப எண்
Spectrum — நிறமாலை
Square root law — வர்க்கமூல விதி
Standard potential — நியம மின் அழுத்தம்
Structure — அமைப்பு
Sublimation — பதங்கமாதல்
Substitute — பதிலீடு
Superheat — மிகைவெப்பம்
Symbol — குறியீடு
Synthesis — தொகுப்பு
System — அமைப்பு

T

Telescope — தொலைநோக்கி
Theorem — தேற்றம்
Theoretical — அறிமுறை
Thermal analysis — வெப்பப் பகுப்பு
Thermodynamics — வெப்ப இயக்கவியல்
Thermoneutrality — வெப்ப நடுநிலை
Thermostat — வெப்பநிலை காப்பான்
Tin — டின், வெள்ளீயம்
Titration — தரம்பார்த்தல்
Transitional — இடைநிலை
Transport number — மின்பெயர்ச்சி எண்

U

Ultra centrifuge — மீமைய விலக்குபொறி
Ultra violet — புற ஊதா
Uncertainty — ஐயநிலை
Unit — அலகு
Unit cell — அலகு கூடு
Unsaturated — அடைபடாத, அபூரித

V

Vacuum — வெற்றிடம்
Valency — இணைதிறன்

Vapour density — ஆவி அடர்த்தி
Velocity — திசைவேகம்
Vibration — அலைவு, அதிர்வு
Viscosity — கட்புலன் பகுதி
Visible region — பாகுநிலை

W

Water bath — நீர்த் தொட்டி
Wave mechanics — அலை இயக்கவியல்
Weight — எடை
Welting Theory — நனையும் கொள்கை
Wheatstone bridge — வீட்ஸ்ட்டன் சுற்றமைப்பு

X

X-ray — X-கதிர்

Z

Zero — பூஜ்யம்
Zone — மண்டலம்
